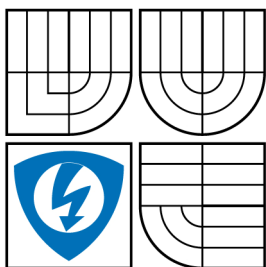


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ  
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE



FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

## VLIV PŘÍMĚSI KOBALTU NA PARAMETRY Kladné ELEKTRODY Ni-Cd AKUMULÁTORŮ

THE INFLUENCE OF COBALT ADDITIVE ON PARAMETERS OF POSITIVE ELECTRODE FOR  
Ni-Cd ACCUMULATORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

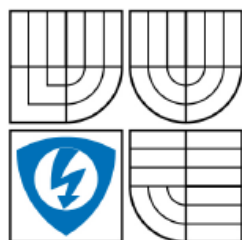
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. MICHAL SVOBODA

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. PETR ŠPIČÁK

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
Elektrotechnická výroba a management

**Student:** Bc. Michal Svoboda  
**Ročník:** 2

**ID:** 84807  
**Akademický rok:** 2008/2009

## NÁZEV TÉMATU:

**Vliv příměsi kobaltu na parametry kladné elektrody Ni-Cd akumulátorů**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s funkcí kladné elektrody v Ni-Cd článcích. Pomocí techniky křemenných mikrovah EQCM analyzujte jevy, které snižují životnost kladné elektrody. Prostudujte zejména mechanismy přechodu elektrochemicky aktivnější alfa fáze na beta fázi při cyklování kladné elektrody.

Zaměřte se na vliv příměsi kobaltu na vlastnosti kladné elektrody při zrychleném cyklování. Sledujte a vyhodnoťte hmotnostní změny aktivní hmoty kladné elektrody během cyklování v závislosti na typu a koncentraci elektrolytu.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

**Termín zadání:** 9.2.2009

**Termín odevzdání:** 29.5.2009

**Vedoucí práce:** Ing. Petr Špičák

prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.  
*Předseda oborové rady*

## UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

## Abstrakt

Diplomová práce pojednává o popisu vlivu příměsi kobaltu na vlastnosti kladné elektrody Ni-Cd akumulátorů. Pomocí techniky křemenných mikrovah jsou analyzovány jevy snižující životnost kladné elektrody během zrychleného cyklování.

Teoretická část popisuje důležité vlastnosti Ni-Cd akumulátorů, princip jejich funkce a jevy, které probíhají při cyklování Ni-Cd článků. Další část se zabývá popisem systému EQCM a principy dotace aktivní hmoty kobaltem.

Praktická část se zabývá kalibrací systému EQCM a elektrochemickými měřeními. Hlavním cílem praktické části je zjistit vliv dotace kobaltem na chování aktivní hmoty během cyklování v různých elektrolytech. Z výsledků měření je stanoveno optimální množství přidaného kobaltu.

## Abstract

The Master's thesis deals with description of the influence of cobalt additive on positive electrode parameters for Ni-Cd accumulators. Through the use of Electrochemical Quartz Crystal Microbalance are analysed the effects which decline effective life of positive electrode during accelerated cycling.

Theoretical part describes important characteristics of Ni-Cd accumulators, the working principle and effects which are in progress on positive electrode during cycling. The next part deals with description of system EQCM and the principles of doping active mass with cobalt additive.

Practical part consists of EQCM system calibration and electrochemical measurements. The principal aim is detection of the influence of cobalt additive on active mass during cycling in different electrolytes. From the results of measurements is set the optimal amount of cobalt additive.

## Klíčová slova

Ni-Cd článek, elektroda,  $\alpha$  fáze,  $\beta$  fáze, hydroxid nikelnatý  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , EQCM, kobalt, massogram, peak, elektrolyt

## Keywords

Ni-Cd cell, electrode,  $\alpha$  phase,  $\beta$  phase, nickelous hydroxide  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , EQCM, cobalt, massogram, peak, electrolyte

## Bibliografická citace

SVOBODA, M. *Vliv příměsi kobaltu na parametry kladné elektrody Ni-Cd akumulátorů*.  
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,  
2009. 72 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Špičák.

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma „*Vliv příměsi kobaltu na parametry kladné elektrody Ni-Cd akumulátorů*“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 29. května 2009

.....  
podpis autora

## Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Petrovi Špičákovi za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne 29. května 2009

.....  
podpis autora

# Obsah

ÚVOD .....	7
<b>1 NI-Cd ČLÁNKY .....</b>	<b>8</b>
1.1 ÚVOD .....	8
1.2 AKTIVNÍ MATERIÁLY A CHEMICKÁ REAKCE.....	8
1.3 KONSTRUKCE NI-Cd ČLÁNKŮ .....	9
1.3.1 Konstrukce elektrod .....	10
1.4 ELEKTROLYT .....	11
1.5 Kladná a záporná elektroda.....	11
1.6 VLASTNOSTI NI-Cd .....	12
1.6.1 Vnitřní odpor .....	12
1.6.2 Vliv teploty na výkonnost a životnost.....	12
1.6.3 Ztráta kapacity samovybíjením.....	12
1.6.4 Cyklování .....	12
<b>2 Kladná elektroda NI-Cd článků .....</b>	<b>13</b>
2.1 CHEMICKÉ POCHODY .....	13
2.2 NANÁŠENÍ VRSTEV .....	14
2.3 STRUKTURÁLNÍ PŘECHODY A REDOXNÍ MECHANISMY .....	15
2.4 SLOŽENÍ NANESENÉ VRSTVY .....	17
<b>3 ELECTROCHEMICAL QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE .....</b>	<b>18</b>
3.1 REZONÁTORY A OSCILÁTORY QCM .....	20
3.2 TYPICKÉ APLIKACE.....	20
<b>4 METODY PRO STUDIUM JEVŮ NA Kladné elektrodě .....</b>	<b>21</b>
4.1 CYKlická voltametrie (CV) .....	21
4.2 FARADAYOVY ZÁKONY .....	22
<b>5 VLIV PŘÍMĚSI KOBALTU NA VLASTNOSTI Kladné elektrody .....</b>	<b>23</b>
5.1 DŮVODY POUŽITÍ KOBALTU .....	23
5.2 VLIV KOBALTU NA NABÍJECÍ A VYBÍJECÍ CHARAKTERISTIKY .....	23
5.3 ROZDÍLY VE SKUPENSTVÍ KOBALTU.....	25
5.4 VLIV KOBALTU NA ŽIVOTNOST HMOTY .....	25
5.5 VÝVIN KYSLÍKU – OXYGEN EVOLUTION REACTION (OER).....	26
5.6 POVRCHOVÁ MORFOLOGIE NANÁŠENÝCH VRSTEV .....	26
5.7 VLIV KOBALTU NA STABILIZACI A FÁZE $\text{Ni(OH)}_2$ .....	27

<b>6</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>29</b>
6.1	KALIBRACE QCM.....	29
6.1.1	Příprava elektrolytu.....	29
6.1.2	Popis měřicího přístroje QCM 200 .....	29
6.1.3	Nastavení přístrojů a příprava měření .....	30
6.1.4	Měření metodou CV.....	31
6.1.5	Ověření naměřených závislostí s teorií pomocí Faradayova zákona.....	32
6.1.6	Galvanostatická metoda .....	33
6.2	ZRYCHLENÉ CYKLOVÁNÍ Kladné elektrody bez přídavku Co .....	34
6.2.1	Elektrodepozice $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na elektrodu EQCM .....	34
6.2.2	Matematické výpočty hmotnosti a tloušťky nanesené vrstvy: .....	35
6.2.3	Cyklování .....	36
6.3	ZRYCHLENÉ CYKLOVÁNÍ Kladné elektrody s přídavky Co .....	38
6.3.1	Elektrochemické pochody při cyklování .....	38
6.3.2	Energetická účinnost .....	38
6.3.3	Výchozí roztoky pro přípravy vrstev .....	39
6.3.4	Podmínky a postup měření .....	39
6.3.5	Depozice vrstev.....	40
6.3.6	Měření v 6M elektrolytech KOH, LiOH, NaOH.....	43
6.3.7	Vliv kobaltu na cyklování v 6M elektrolytech.....	45
6.3.8	Vliv množství kobaltu na chování hmoty při cyklování v 6M KOH.....	49
6.3.9	Dílčí závěr pro 6M elektrolyty.....	50
6.3.10	Měření v 1M elektrolytech KOH, LiOH, NaOH.....	51
6.3.11	Dílčí závěr pro 1M elektrolyty.....	53
6.3.12	Přehled jednotlivých měření.....	53
6.4	POROVNÁNÍ HMOTNOSTNÍCH ZMĚN ČÁSTIC PŘI CYKLOVÁNÍ.....	57
6.4.1	Relativní molekulová hmotnost.....	57
6.4.2	Změny relativní molekulové hmotnosti při cyklování.....	57
6.4.3	Odlišné chování $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v LiOH.....	58
6.4.4	6 M elektrolyty KOH, NaOH, LiOH .....	59
6.4.5	1 M elektrolyty KOH, NaOH, LiOH .....	62
6.4.6	Dílčí závěr: .....	63
<b>7</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>64</b>
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	67
	SEZNAM OBRÁZKŮ .....	69
	SEZNAM TABULEK .....	71
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....	72

# Úvod

Diplomová práce je zaměřena na sledování vlastností kladné elektrody Ni-Cd akumulátorů během zrychleného cyklování (nabíjení / vybíjení). V teoretické části je nejprve pojednáno o principu, složení a důležitých vlastnostech Ni-Cd článků. Následně jsou analyzovány a teoreticky objasněny pochody snižující životnost kladné elektrody. Základní materiál kladné elektrody hydroxid nikelnatý  $\text{Ni(OH)}_2$  tvoří vrstevnatou strukturu, která se může během cyklování vyskytovat v různých skupenstvích. Tato skupenství se liší svojí povrchovou strukturou, jsou označována jako  $\alpha$ ,  $\beta$ , a  $\gamma$  fáze. Práce se zabývá zejména přechody struktur  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  na  $\beta$ - $\text{Ni(OH)}_2$ . V praxi je tento přechod mezi strukturami nežádoucí. Při cyklování pak dochází k rozpínání a stlačování „houbovitě“ hmoty elektrody, což má za následek kratší životnost článků, menší přenesený náboj a tím i menší kapacitu baterie. Je tedy vhodné  $\alpha$  fázi  $\text{Ni(OH)}_2$  učinit stabilní a zabránit přechodu na  $\beta$  fázi.

Nežádoucí jevy probíhající při cyklování Ni-Cd článků lze do jisté míry stabilizovat některými příměsemi (aditivy). Jedním z aditiv přidávaných do materiálu kladné elektrody je i kobalt (Co), který by měl zvýšit stabilitu  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$ , zlepšit vodivost aktivní hmoty a potlačit nežádoucí vývin kyslíku při přebíjení akumulátoru. Tím se dosáhne delší životnosti a větších kapacit Ni-Cd článků.

Účelem jednotlivých měření v praktické části je tedy zjistit vliv příměsi kobaltu na materiál kladné elektrody, zjistit zda budou potlačeny některé negativní jevy a v neposlední řadě též zvolit odpovídající množství tohoto aditiva pro dosažení optimálních výsledků stabilizace.

K analýze jevů probíhajících na kladné elektrodě během cyklování je využita technika křemenných mikrovah EQCM. Princip metody EQCM je objasněn teoreticky, v praktické části práce byla též provedena kalibrace přístroje. Jednotlivá elektrochemická měření jsou prováděna za pomoci systému EQCM a potenciostatu v tříelektrodovém zapojení. Výsledky jsou zpracovány jak graficky, tak i matematicky.

V poslední době se ve světě neustále zvyšuje cena kovů, mimo jiné i niklu, využívaném v elektrochemických zdrojích proudu. Tento fakt je významným faktorem právě pro používání aditiv. Je žádoucí, aby celkové využití niklu v článcích na bázi Ni elektrody bylo co nejvyšší. Zároveň by spotřeba niklu při výrobě těchto článků měla mít klesající charakter při zachování resp. zlepšení vlastností článků na bázi niklu. Důvodem použití aditiv je tedy také ekonomická stránka výroby.

# 1 Ni-Cd článěk

## 1.1 Úvod

Niklkadmiová baterie (dále jen Ni-Cd), patřící do skupiny alkalických akumulátorů, představuje velmi spolehlivý systém baterií dostupný na trhu. Její jedinečné vlastnosti umožňují použití v aplikacích a prostředích nepříjemných pro ostatní dostupné bateriové systémy. Schopnost funkce při extrémních klimatických podmínkách (do - 40°C), dobrý poměr hmotnost / kapacita a možnost velkého proudového zatížení jsou vyhledávanými vlastnostmi. Mezi hlavní přednosti Ni-Cd akumulátorů patří dlouhá skladovatelnost a životnost, možnost přebíjení, rychlého nabíjení a vybíjení, schopnost pracovat za nízkých teplot, robustní konstrukce a téměř konstantní vybíjecí napětí. Kadmium patří na druhé straně k toxickým kovům a je dosti drahé.

Akumulátory se vyrábějí ve třech běžných konfiguracích: knoflíkový, válcový a prizmatický. První dva typy jsou uzavřené, zatímco třetí může být buď uzavřený, nebo opatřený nízkotlakými ventily pro odvětrávání plynného kyslíku a vodíku vznikajícího při nabíjení. Tímto způsobem jsou provedeny hlavně články velkých výkonů, kde plyny mají kontakt s okolní atmosférou a z tohoto důvodu snesou bez poškození mnohonásobné přetížení, hlavně při vybíjení. Ni-Cd akumulátory se používají v pomocných energetických zdrojích, jako startovací, trakční i staniční, dále pak v přenosných zařízeních apod. [1]

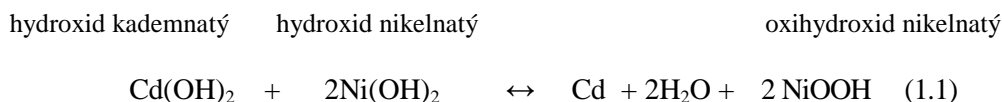
Uzavřené články se naopak vyznačují malým množstvím elektrolytu. Jejich elektrody jsou vybaveny katalyzátorem a konstruovány tak, aby se v jejich blízkosti plynný kyslík a vodík opět slučoval na vodu. Mohou být rovněž opatřeny tlakovým ventilem pro případ, že vnitřní přetlak překročí povolenou hodnotu. [1]

Knoflíkové články mívají kapacitu 50-2000 mAh, válcové 2-5 Ah, prizmatické uzavřené 5-50 Ah a prizmatické otevřené 5-5000 Ah.

## 1.2 Aktivní materiály a chemická reakce

Aktivním materiálem na kladné elektrodě je NiOOH (oxihydroxid niklu) s příměsí zlepšující vodivost. Touto příměsí je šupinkový nikl nebo grafit. Zápornou elektrodu tvoří houbovitě kadmium Cd. Kadmium zlepšuje vlastnosti železné (nosné) elektrody. Během vybíjení se oxihydroxid niklu mění na hydroxid nikelnatý Ni(OH)<sub>2</sub> a kadmium se přeměňuje na hydroxid kademnatý Cd(OH)<sub>2</sub>. Při nabíjení probíhá reakce opačně, přičemž se na kladné elektrodě vyvíjí kyslík a na záporné vodík. [2]

Základní chemická reakce probíhající v těchto akumulátorech je:





Šipka doprava značí chemickou reakci při nabíjení, doleva při vybíjení. Elektrolytem je 20% až 30% roztok hydroxidu draselného KOH nebo hydroxidu sodného NaOH v destilované vodě. Narozdíl od olověných akumulátorů není hustota elektrolytu znakem nabití akumulátoru. Přesto je třeba tuto hustotu pravidelně měřit. V provozu se hustota zmenšuje a tím se zmenšuje i kapacita akumulátoru. Jakmile je hustota menší než  $1,16 \text{ g/cm}^3$ , je třeba elektrolyt vyměnit. [2]

Napětí jednoho článku naprázdno po nabití je 1,4 až 1,48 V. Po určité době se toto napětí sníží na stálou hodnotu 1,2 až 1,4 V. Tento jev se vysvětluje rozkladem vyšších nestálých oxidů niklu na nižší oxidy a plynný kyslík. Jmenovité napětí jednoho článku je 1,2 V. Koncentrace a teplota elektrolytu nemají na napětí podstatný vliv. [1]

### **1.3 Konstrukce Ni-Cd článků**

Modifikací Ni-Cd článků existuje velké množství. Každý z nich však obsahuje kladnou a zápornou elektrodu, separátor, elektrolyt, a je umístěn v nádobě (pouzdru). Elektrody se skládají z mřížky, na níž je nanesen aktivní materiál. Dalším úkolem mřížky je odvádět proud a zajistit dostatečnou mechanickou pevnost elektrody. Mřížka je vyrobena z niklu nebo z poniklované oceli na jejím povrchu je nanesena pórovitá vrstva niklu, vláken nebo spékaného kovu. Celek je obalen aktivním materiálem, který se nanáší ve formě pasty, chemicky, elektrochemicky nebo pomocí vakuové techniky. Elektrody se vyrábějí ploché, nebo se spolu se separátorem svinují. Kapacita článku je omezena množstvím aktivního materiálu. Oddělení elektrod je zajištěno plastickými separátory, vyrobenými nejčastěji vstřikováním, které navzájem oddělují a izolují desky elektrod. Protože bývá mezi kladnou a zápornou deskou dostatečný prostor a dostatečné množství elektrolytu, je zajištěna dobrá cirkulace elektrolytu a rozptýl plynů a nedochází k rozvrstvení elektrolytu jako tomu u baterií olovo / kyselina. [1] [2]

V uzavřených člancích bývá separátor vyroben z nylonových vláken (pro běžné rozsahy teplot, s rostoucí teplotou se jeho vlastnosti prudce zhoršují), v menší míře z polypropylenu nebo anorganických vláken (činnost při vyšších teplotách). Kromě volného průchodu iontů musí zabezpečit i volný průchod generovaných plynů. Ve větraných člancích je hlavní separátor vyroben ze stejných materiálů a navíc se zde jako plynová bariéra uplatňuje mikroporézní plast.

Aktivní materiál obou elektrod je v elektrolytu nerozpustný. Obě elektrody mají dlouhou životnost, neboť aktivního materiálu neubývá a z téhož důvodu se během vybíjení téměř nemění napětí článku. [2]

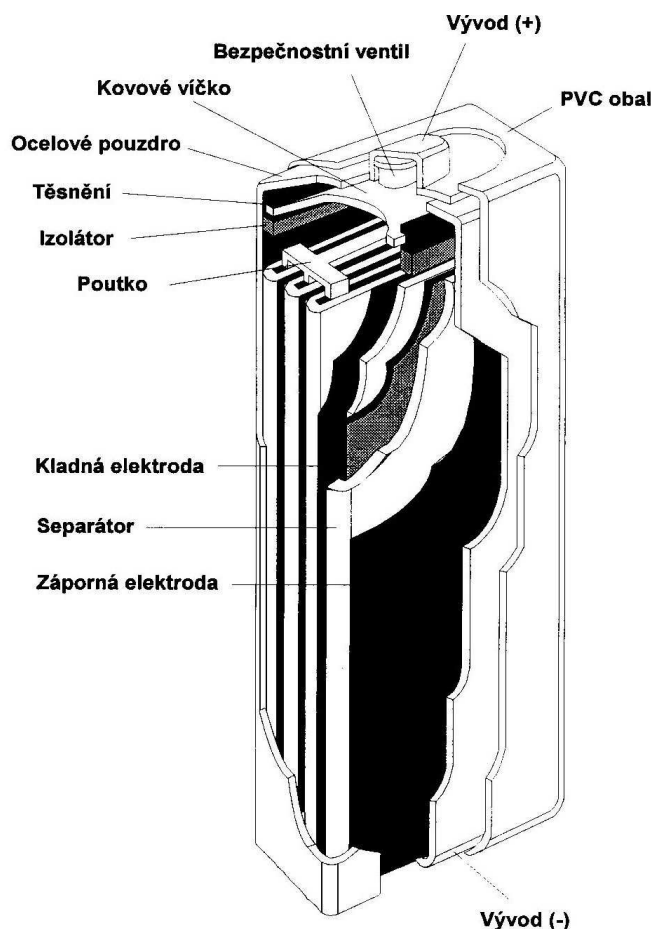
### 1.3.1 Konstrukce elektrod

Niklkadmiový článek se skládá ze dvou skupin elektrod:

- Kladná - obsahuje hydroxid nikelnatý  $\text{Ni(OH)}_2$
- Záporná - obsahuje hydroxid kademnatý  $\text{Cd(OH)}_2$

Aktivní složky baterie s lisovanými deskami jsou umístěny v kapsách vytvarovaných z ocelových perforovaných pásků. Tyto kapsy jsou mechanicky spojeny, oříznuty do velikosti odpovídající šířce desky a slisovány do konečného rozměru desky. Výsledkem tohoto procesu je mechanická pevnost desky. Navíc ocelové pouzdro, ve kterém je umístěna aktivní část desky, zlepšuje vodivost a minimalizuje zvětšování elektrod. Desky jsou následně přivařeny nebo přišroubovány k vodivé sestavě sběrnice, což poskytuje mechanickou a elektrickou stabilitu výrobku.

Niklkadmiové baterie mají výjimečně dlouhou životnost a dosahují vysokého počtu cyklů, protože jejich elektrody nejsou postupně oslabovány korozí (konstrukční prvek desky je z oceli). Zásaditý elektrolyt s ocelí nereaguje, což znamená, že nosná konstrukce baterie zůstává nedotčena a nezměněna po celou dobu životnosti baterie [2].



**Obr. 1.1:** Konstrukce prizmatického Ni-Cd článku, převzato z [3]

## 1.4 Elektrolyt

Elektrolytem je nejčastěji vodný roztok hydroxidu draselného obsahující malé množství hydroxidu lithného pro zlepšení životnosti během cyklu a pro zlepšení funkce při vysokých teplotách. Roztok je optimalizován tak, aby dodával co nejlepší kombinaci výkonu, životnosti, energetické účinnosti v širokém teplotním rozsahu.

Koncentrace Elektrolytu je taková, aby zajistila funkčnost článku v teplotních extrémech (od  $-20^{\circ}\text{C}$  do  $+60^{\circ}\text{C}$ ). Při velmi nízkých teplotách lze použít zvláštní elektrolyt s vyšší hustotou. Důležitým znakem těchto baterií je fakt, že elektrolyt nepodléhá změnám během nabíjení a vybíjení. Uchovává si schopnost přenášet ionty mezi deskami článku bez ohledu na úroveň nabití. Ve většině aplikací si elektrolyt uchová svou účinnost po celou dobu životnosti baterie a není třeba ho vyměňovat. [2]

Uzavřené články obsahují jen nejnutnější množství elektrolytu, který se vsákne do jejich vnitřních částí. Volný elektrolyt zde prakticky neexistuje. Větrané články obsahují více elektrolytu, podobně jako články olověné. Vyznačují se úbytkem vody, kterou je třeba periodicky doplňovat v závislosti na způsobu použití a na teplotě. [1]

## 1.5 Kladná a záporná elektroda

Aktivním materiálem kladné elektrody je oxihydroxid nikelnatý  $\text{NiOOH}$ , který při vybíjení přechází do nižšího valenčního stavu  $\text{Ni(OH)}_2$  hydroxidu nikelnatého.

Zápornou elektrodu tvoří kadmium ( $\text{Cd}$ ), nanášené na ocelový nosič, které je během vybíjení okysličováno na hydroxid kademnatý  $\text{Cd(OH)}_2$  a uvolňuje z vnější sféry atomu  $\text{Cd}$  elektrony.

Technologií nanášení je dosaženo velké poréznosti aktivní hmoty a tím povrchu elektrody. Dříve se elektrody vyráběly lisováním, ale jejich negativní vlastností byl velký vnitřní odpor a malá plocha. Další negativní vlastností je jejich neschopnost přijímat velké množství elektrické energie během krátké doby. Protože chemická reakce nepůsobí úbytek aktivní hmoty elektrod, je životnost relativně vysoká. Výrobci udávají hodnotu 1000 cyklů s tím, že kapacita při 1000 cyklech neklesne pod hranici 80 % kapacity jmenovité. [2]

Záporná elektroda je v porovnání s kladnou předimenzována z důvodu nutnosti pohlcení kyslíku, který vzniká při přebíjení na konci nabíjecího cyklu na kladné elektrodě. Větší množství aktivního materiálu záporné elektrody znamená, že se dosáhne plného stavu nabití později než u kladné. Dalším důsledkem přebíjení nebo zrychleného nabíjení je vývin vodíku ze záporné elektrody.

Kladná elektroda během nabíjení dosáhne plného nabití dříve než záporná a odstartuje se vývin kyslíku. Kyslík rychle difunduje separátorem na zápornou elektrodu. Tlak kyslíku se na počátku přebíjení zvyšuje, ale pak dojde k ustálení na nízkém rovnovážném tlaku, který je dán typem článku, teplotou okolí a velikostí proudu. [3]

## **1.6 Vlastnosti Ni-Cd**

### **1.6.1 Vnitřní odpor**

Vnitřní odpor článku se mění v závislosti na teplotě a stavu nabití, a proto je těžké jej přesně definovat a změřit. Nejdůležitějším parametrem pro běžné aplikace je závislost vybíjecího napětí na změně vybíjecího proudu. Vnitřní odpor článku s lisovanými elektrodami závisí na výkonnosti dané typové řady a na velikosti kapacity článku. Normální hodnoty vnitřních odporů úplně nabitých článků jsou uvedeny v katalozích výkonostních údajů. [2]

### **1.6.2 Vliv teploty na výkonnost a životnost**

Změny teploty ovlivňují výkonnost článku. Provoz při nízkých teplotách výkonnost snižuje, zatímco charakteristiky pro vyšší teploty jsou bližší charakteristikám při normální teplotě. Vliv nízké teploty je patrnější při vyšším stupni vybití.

Snížení životnosti v závislosti na zvýšené teplotě je u niklkadmiových baterií nepatrná. Všeobecně platí, že každým zvýšením teploty o 10 °C nad normální provozní teplotu 25 °C se životnost niklkadmiové baterie sníží o 20 %. [2]

### **1.6.3 Ztráta kapacity samovybíjením**

Stav nabití článku při odpojení obvodu se časem pomalu snižuje v důsledku samovybíjení. Ve skutečnosti je tento úbytek v prvních dvou týdnech relativně rychlý, avšak poté se stabilizuje na cca 2 % měsíčně při 20 °C. Charakteristiky samovybíjení niklkadmiového článku závisí na teplotě. Při nízkých teplotách je úbytek náboje nižší než při normální teplotě, tudíž ztráty při odpojení obvodu jsou nižší. Při vyšších teplotách se však samovybíjení významně zvyšuje. [2]

### **1.6.4 Cyklování**

Baterie jsou většinou navrženy tak, aby snesly širokou škálu typů cyklů (nabití – vybití) vyskytujících se při různých aplikacích. To zahrnuje velmi malé vybití až k vybití na 100 %, přičemž počet cyklů, které výrobek může poskytnout, závisí na hloubce vybití v jednotlivých cyklech. Čím je hloubka vybíjení cyklované baterie nižší, tím více cyklů může baterie poskytnout v rámci své životnosti. Baterie jsou schopny poskytnout až několik tisíc cyklů s mělkým vybíjením, zatímco cyklů s hlubokým vybíjením poskytují jen několik stovek. Významnou výhodou niklkadmiových baterií ve srovnání s olověnými je fakt, že je lze úplně vybit, aniž by to negativně ovlivňovalo životnost nebo možnost dalšího nabíjení, pokud to neopakujeme v cyklech. [2]

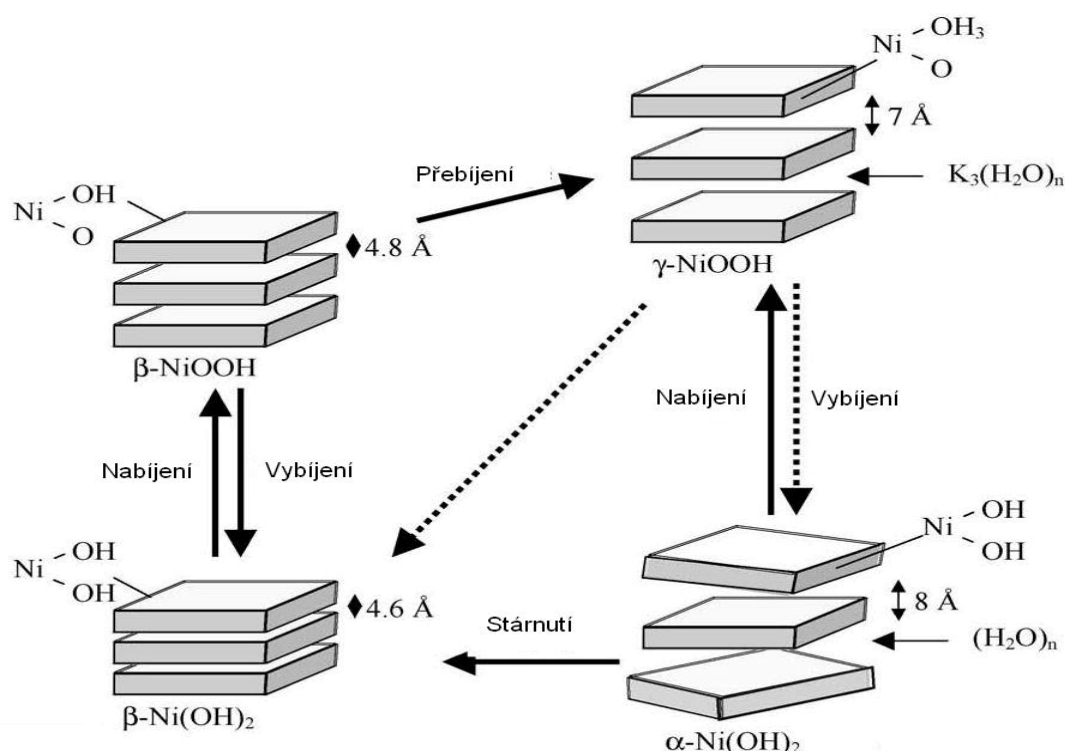
## 2 Kladná elektroda Ni-Cd článků

### 2.1 Chemické pochody

Jako materiál pro kladnou elektrodu Ni-Cd je nejvíce používán již zmíněný hydroxid nikelnatý  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Ačkoliv chemická reakce dle rovnice (2.1) se zdá být jednoznačná a jednoduchá, skutečný mechanismus je velmi komplexní a nadále probíhají výzkumy zabývající se porozuměním a optimalizací materiálu. Reakci při nabíjení resp. vybíjení popisuje rovnice (2.1):



Šipka doprava značí reakci při nabíjení, šipka doleva pak reakci při vybíjení.



**Obr. 2.1:** Bodeho diagram  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ -Ni(OH)<sub>2</sub> během cyklování, upraveno dle [6]

Rozsáhlé studie [4][5], prováděné od roku 1998, se zabývají skladbou aktivní hmoty kladné elektrody při cyklování. Aktivní hmota  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se totiž vykytuje v různých uspořádáních. Pozornost je věnovaná zejména strukturám  $\alpha$  a  $\beta$  fáze hydroxidu nikelnatého  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Struktury a jejich přechody jsou popsány Bodeho diagramem na **Obr. 2.1**. Hydroxid nikelnatý tvoří vrstevnatá struktura.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a oxidová příměs  $\text{NiOOH}$  mohou existovat ve dvou strukturách s lišícím se uspořádáním a tzv. mezirovinnými vzdálenostmi (vzdálenostmi mezi vrstvami struktury). Rozložená struktura vrstev  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> má tyto vzdálenosti asi dvojnásobně větší než blíže uspořádané struktury  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a téměř totožné s  $\gamma$ -NiOOH.

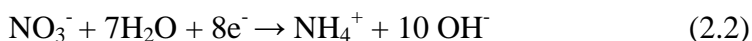
Struktura  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> přechází v  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> během dlouhodobého nabíjení / vybíjení (cyklování) či stárnutí článku. Přeměna je způsobena například i zvýšením teploty elektrolytu (KOH) na teplotu 70°C a více. Další příčinou nestability je skutečnost, že při přebíjení článku

se  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> mění v  $\gamma$ -NiOOH, což způsobuje poškození elektrodové struktury v důsledku téměř dvojnásobnému zvětšení mezivinných vzdáleností (rozpínání struktury). V principu může být  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> reversibilně přeměněn ve fázi  $\gamma$ -NiOOH bez jakékoliv mechanické deformace, dochází pak k větší výměně elektronů v porovnání s  $\beta$  –  $\beta$  cyklováním. To dělá z cyklování  $\alpha$  -  $\gamma$  vhodnou volbu pro bateriově napájené systémy za předpokladu, že  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> je stabilní. Problémem je však nestabilita alfa fáze a transformace na beta fázi. Přidáváním některých druhů kovů byla zajištěna větší stabilita  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> a potlačení vývinu kyslíku – Oxygen evolution reaction (OER) při přebíjení.

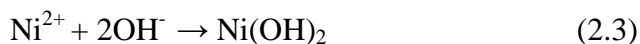
## 2.2 Nanášení vrstev

Nanášením tenkých vrstev (filmů) Ni(OH)<sub>2</sub> na elektrodu lze pro výzkumné účely zkoumat chování čistého Ni(OH)<sub>2</sub> během cyklování v laboratoři. Často využívaná metoda rozlišení mezi  $\alpha$  a  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> je rentgenová difrakce [7]. Rozdíly mezi  $\alpha$  a  $\beta$  strukturou jsou pro tuto metodu jednoznačné. Z pozice prvního peaku spektra je stanovena vzdálenost vrstev (bodová vzdálenost). Dalšími metodami jsou například spektroskopické metody – infračervená spektroskopie [8], metoda odrazivosti neutronů, či měření pomocí elektronové mikroskopie [9].

Existuje celá řada metod pro vytvoření vrstev (filmů). Ni(OH)<sub>2</sub> filmy pro výzkumné účely jsou nejčastěji vytvořeny elektrochemickým nanesením. Obvykle je použit zlatý či platinový substrát vycházející z roztoku dusičnanu nikelnatého Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Reakce při depozici je iniciována redukcí NO<sub>3</sub><sup>-</sup> s H<sub>2</sub>O na NH<sub>3</sub> a OH<sup>-</sup>. NH<sub>3</sub> později chemicky reaguje s vodou a vznikají NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a OH<sup>-</sup>. Reakci můžeme popsat následující rovnicí [10]:



Srážení Ni(OH)<sub>2</sub> je způsobeno produkovanými OH<sup>-</sup> ionty na povrchu elektrody vedoucí na reakci vyjádřenou rovnicí:



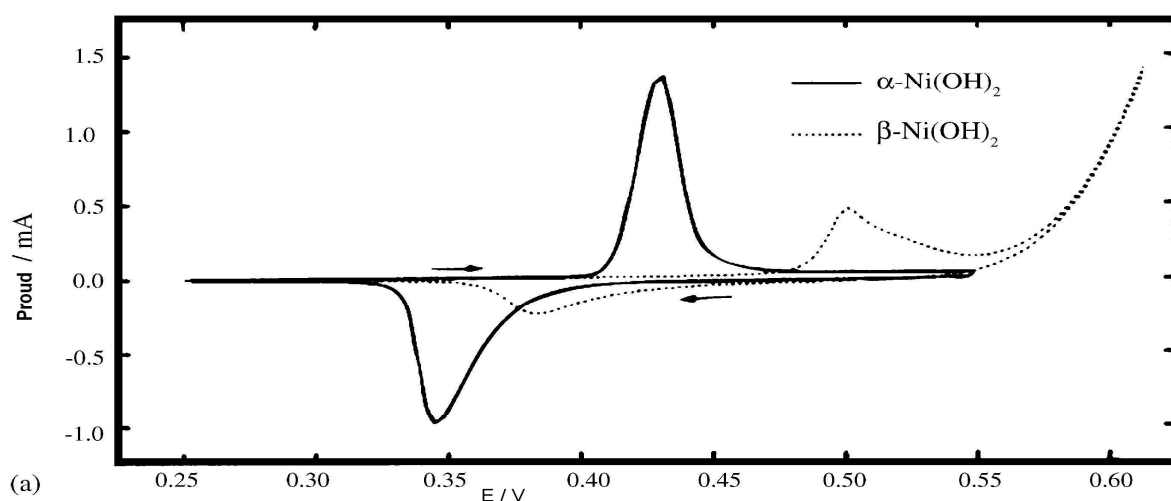
Často využívaná je též galvanostatická metoda nanesení, prováděná při proudových hustotách okolo 0,1 až 5 mA cm<sup>-2</sup>. Z Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se pak uvolňuje demineralizovaná voda. Hlavní výhodou této techniky je relativně snadné použití a kontrola povrchové mikrostruktury nanesených filmů vlivem změn proudové hustoty či koncentrace roztoku. Vrstvy tvořené touto metodou jsou při výchozím stavu  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Filmy mohou vznikat také chemicky – srážením, to znamená ponořením např. Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (nebo sloučenin sulfátů či nitrátů jiných materiálů) do roztoku KOH resp. NaOH. [10]

Pro určení skutečného množství Ni(OH)<sub>2</sub> je využívána kolorimetrická či chromatografická metoda. [11]

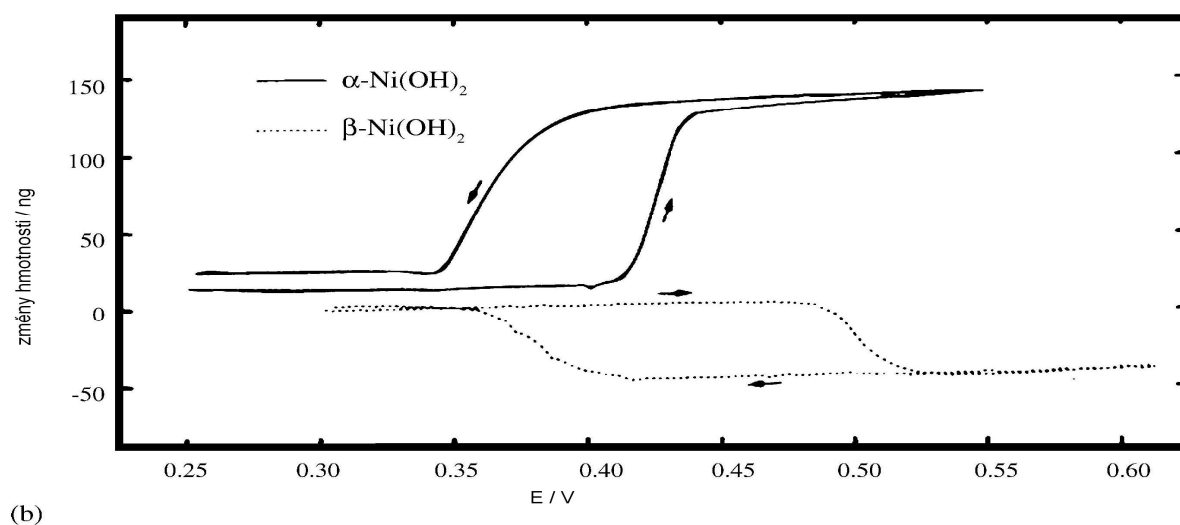
## 2.3 Strukturální přechody a redoxní mechanismy

Z kombinace metod CV (cyklická voltametrie) a QCM mohou být zjištěny důležité rozdíly mezi  $\alpha$  a  $\beta$  strukturou  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Porovnáním závislosti CV  $\alpha$  a  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (**Obr. 2.2a**) je zjištěno že celkové množství proudu při  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  je mnohem menší. První peak – výběžek na kladné ose proudu se nazývá oxidační (při nabíjení dochází k oxidaci), druhý peak se nazývá redukční (při vybíjení dochází k redukci).

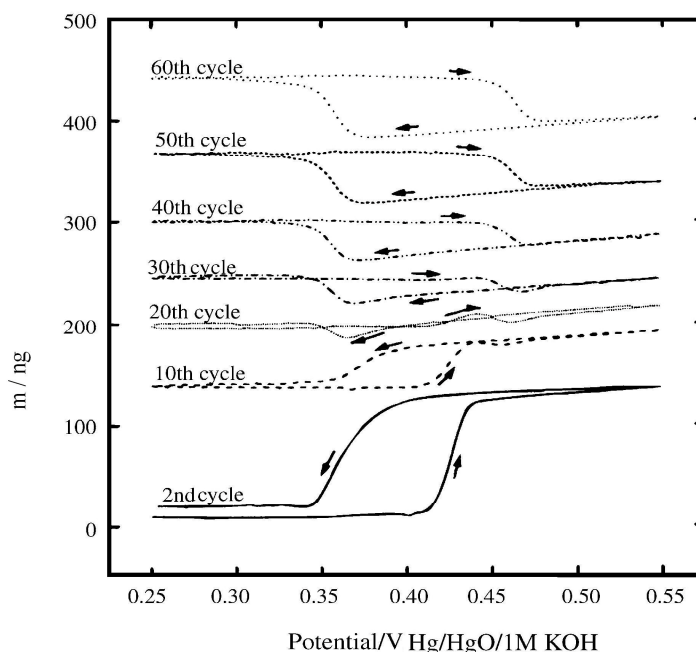
Jestliže se rozdíl mezi oxidačním potenciálem ( $E_{\text{ox}}$ ) a redukčním potenciálem ( $E_{\text{red}}$ ) zvětšuje, elektrochemická reverzibilita  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  klesá. Dále pak při  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  je rozdíl potenciálu mezi ( $E_{\text{ox}}$ ) a vývinem kyslíku menší – nežádoucí jev. Z CV závislosti (**Obr. 2.2b**) je možné vyvodit, že v případě  $\beta$  jsou hmotnostní změny aktivního materiálu při cyklování menší a vykazují pokles během oxidace a vzestup během redukce. Naopak tomu je u  $\alpha$  fáze. Protože je mezirovinná vzdálenost  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  přibližně dvojnásobná než u  $\beta$  fáze, jsou přeměny molekul mezi strukturou a roztokem rozdílné.



**Obr. 2.2a:** Porovnání CV charakteristiky  $\alpha$  a  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  v 1M KOH, převzato z [11]



**Obr. 2.2b:** Hmotnostní změny  $\alpha$  a  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  při cyklování v 1M KOH, převzato z [11]



**Obr. 2.3:** Hmotnostní změny během cyklování  $\alpha$ -fáze  $\text{Ni(OH)}_2$ , převzato z [11]

Na obrázku **Obr. 2.3** je znázorněna typická transformace  $\alpha$  na  $\beta$  strukturu během elektrochemického cyklování. Druhý cyklus je typický pro  $\alpha$ -fázi  $\text{Ni(OH)}_2$ , hmotnost se během oxidace zvyšuje, během redukce je tomu naopak. Šedesátý cyklus je již typickým příkladem  $\beta$ -fáze. Z charakterizace struktury během stárnutí během různých okamžiků prostřednictvím CV, EQCM či spektrometrie bylo zjištěno, že nejdříve jsou uvolněny dusičné ionty  $\text{NO}_3^-$ . Následně dochází k poklesu koncentrace kladných kovových iontů doprovázenou pozvolným přechodem spojeným se sloučením v krystalickou formu vedoucí k silně krystalické formě  $\beta$ . [12]

Protože musí být zachována elektrická neutralita, proces je doprovázen začleněním nebo uvolněním pozitivních či negativních iontů z roztoku. Existují dva různé modely, které popisují transportní mechanismy iontů  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  během transportního mechanismu z / do roztoku. Redukční přenos je závislý na koncentraci elektrolytu, zatímco nezávislý na přenosu neutrálních molekul kovů.  $\alpha$  filmy se vyznačují přenosy  $\text{OH}^-$ , kde převládají pohyby molekul  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Pro  $\alpha$  struktury je charakteristický zvýšený podíl vody a protonů. Hydroxilové ( $\text{OH}^-$ ) ionty vstupují do struktury, molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  se naopak uvolní, aby byly zachovány objemové změny mřížky  $\text{Ni(OH)}_2$ . [12]

Začlenění hydroxidů kovů, které substituují niklové atomy do struktury  $\text{Ni(OH)}_2$ :

Přidáváním různých příměsí kovů do  $\text{Ni(OH)}_2$  má za následek ovlivnění charakteristik měřících elektrod. Zkoumání odhalilo vliv příměsí na :

- oxidační a redukční potenciály
- stabilizaci struktury
- potlačení vývinu kyslíku



## **2.4 Složení nanesené vrstvy**

Nanášené vrstvy pro účely zkoumání jsou obvykle sloučeniny 90 %  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a 10% dusičného kovu  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ , vytvářené elektrochemickou deposicí. Jako substráty jsou používány drahé kovy jako např. Au, Pt, Ni nebo Fe. V principu, při použití smíchaného roztoku, se vrstva (usazenina) bude skládat převážně z prvku s nižší rozpustností. Složení sloučenin a jejich pH ovlivňuje hustota proudu mezi elektrodami.[13]

V kapitole 5 bude podrobněji pojednáno o vlivu příměsí kobaltu (Co) na děje probíhající na kladné elektrodě Ni-Cd článků. Existuje i celá řada dalších prvků, které lze začlenit do struktury kladné elektrody, jejich role jsou různé.

Typy některých používaných příměsí a jejich role:

- zvyšují elektrodový potenciál (Yttrium)
- zvyšují iontovou vodivost (Li, Mn)
- změny v elektrolytu (Zn)

### 3 Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM)



**Obr. 3.1:** Měřicí přístroj QCM 200, převzato z [14]

Významnou metodou pro studování vlastností povrchů jsou křemenné mikrováhy EQCM. Při zadaném tématu se měření v rámci diplomové práce provádějí s využitím systému křemenných mikrovah - Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM). Touto metodou lze v našem případě zkoumat hmotnostní změny při oxidaci / redukci a změny struktury tenkých filmů  $\text{Ni(OH)}_2$  resp.  $\text{NiOOH}$  při elektrochemických reakcích.

Křemenné mikrováhy jsou zařízení, které slouží jako extrémně citlivý senzor schopný měřit změny hmotností v řádu nanogramů. Jako měřicí sonda slouží piezoelektrický krystal. Systém využívá převráceného piezoelektrického jevu, kdy přiložením vnějšího napětí na krystal vzniká v krystalu mechanické namáhání. Změny rezonanční frekvence jsou vyhodnocovány a následně převáděny na hmotnostní změny. Frekvence a typ kmitů závisí na geometrii (tvaru) krystalu a typu řezu (úhel, pod kterým je vybroušen).

Váhy se skládají z velmi tenkého řezu monokrystalu křemene  $\text{SiO}_2$ , obvykle řez v AT rovině (**Obr. 3.2**), s dvěma kovovými elektrodami umístěnými na obou stranách krystalu. Aplikace elektrického pole o určité frekvenci, závislé na rozměrech a vlastnostech vzorku, na piezoelektrický materiál způsobí oscilace a tím i mechanickou rezonanci. Krystalem se začne šířit příčná vlna, procházející celým naneseným kovovým filmem. Podle typu a tvaru výbrusu má toto kmitání vlastní rezonanční frekvenci, která je velmi stabilní a citlivě reaguje na změny hmotnosti materiálu na elektrodách. Takový krystal se v elektrochemických měřeních zapojuje jako pracovní elektroda. [15]

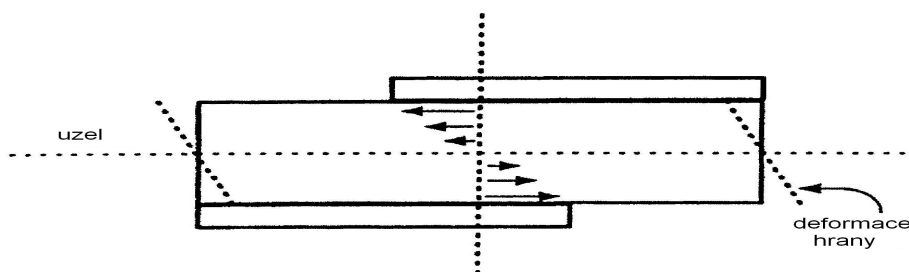
Základní vztah mezi změnou hmotnosti a frekvence krystalu popisuje Sauerbreyho rovnice pro EQCM [16] :

$$\Delta f = - \left( \frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu\rho}} \right) \cdot \Delta m \quad (3.1)$$

kde  $\Delta f$  je změna rezonanční frekvence krystalu [Hz],  $A$  je plocha elektrod [ $\text{cm}^2$ ],  $\rho$  je hustota krystalu ( $2.648 \text{ g.cm}^{-3}$ ),  $\mu$  je modul pružnosti ve stříhu ( $2.947 \cdot 10^{11} \text{ g.s}^{-2}.\text{cm}^{-1}$ ),  $f_0$  je rezonanční frekvence krystalu [Hz],  $\Delta m$  hmotnostní změny aktivní vrstvy na elektrodě [g]

Výše uvedené veličiny mohou být použity pro výpočet změny hmotnosti vzorku v závislosti na změně rezonanční frekvence. V případě měření v roztoku vykazuje tlumení krystalu stálý kmitočtový pokles. Toto tlumení je funkcí hustoty kapaliny a její viskozity (vnitřní tření). Z toho důvodu není změna rezonanční frekvence pouze funkcí změny hmotnosti, nýbrž kombinace změn hmotnosti, viskozity, napětí, tlaku a teploty. Tlak a teplota mohou být přesně regulovány, účinek pnutí je v případě  $\text{Ni(OH)}_2$  zanedbatelný. Navíc řez AT je v oblasti pokojových teplot frekvenčně nezávislý.

Limitacemi rovnice (3.1) jsou: nanášení tlustých vrstev vzorku (citlivost QCM klesá s rostoucí tloušťkou vrstvy), nerovnosti povrchu, mezifázový skluz (souvisí s adhezí vrstvy na elektrodě) a nerovnoměrné rozložení hmotnosti. Vysoká hodnota hmotnosti vzorku by způsobila, že změna frekvence by byla jen nepatrná, rozložení hmotnosti by mělo být pravidelné, neboť změna hmotnosti klesá s  $1/r^2$  od středu kruhového krystalu. Také film by měl být pevně nanesený na krystalu. Jestliže film není rigidní, je frekvenční přenos funkcí visko-elektrických charakteristik místo hmotnostních změn. Rovnoměrnost filmů by měla být testována pomocí měření impedance krystalu či admitance při frekvencích v okolí  $f_0$  [14]. Když se posuv rezonanční frekvence na menší hodnotu neprojeví na výšce peaku ve spektru, je film přesně spojen s elektrodou (nejčastěji bývá využívána Au elektroda). Mikroskopické nerovnosti na povrchu elektrody mohou hrát významnou roli při chování QCM v kapalinách. Kapalina, která se zachytí v dutinách nebo nerovnostech na povrchu se chová jako nanesená hmota, záleží však na velikosti těchto dutin. Výsledkem je větší změna frekvence než je skutečná hmotnost naneseného materiálu. [15]



**Obr. 3.2:** Schéma AT řezu QCM krystalu

### Nanášení tenkých vrstev na krystal:

Vysoká citlivost mikrovah umožňuje měření hmotnostních změn velmi tenkých vrstev. Pro krystal s frekvencí 5 MHz platí, že citlivost je  $56,6 \text{ Hz} \cdot \text{ug}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  a je možné zaznamenávat změny frekvence menší než je jeden hertz. Tahle vlastnost umožňuje dosáhnout rozlišení až do desítek nanogramů na centimetr čtvereční. Mezi vůbec první aplikace kde se QCM používalo bylo napařování a napařování tenkých vrstev. [17]

Původní aplikace QCM byly ve vakuu nebo při sníženém tlaku plynu. Dlouhou dobu se pochybovalo o možnosti využití v kapalinách, tedy elektrolytech. Praktické využití začalo až v 80. letech 20. století, od té doby byla velmi důkladně zpracovaná teorie i praktické aplikace. Výsledkem je použitelnost této metody i v elektrochemii.

Přesnost takovýchto měření byla v rozsahu 3 % od Sauerbreyovy teorie. To znamenalo významnou roli mikrovah při procesech jako jsou elektrodpozice. Při některých redoxních (redukčně oxidačních) procesech je výhodné porovnávat proud  $I$  (případně proudovou hustotu), náboj  $Q$  (nábojovou hustotu) a změnu frekvence  $\Delta f$ . [17]

Pokud je velikost nábojové hustoty dána celkovým počtem elektronů účastnících se redoxní reakce, měla by být přímo úměrná změně frekvence, která je dána změnou hmotnosti, jak je ukázáno v rovnici 3.2:

$$\Delta f = \frac{10^6 M_M \cdot C_f \cdot Q}{nF} \quad (3.2)$$

Kde  $\Delta f$  je změna rezonanční frekvence krystalu [Hz],  $M_M$  molární hmotnost [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] nanášeného nebo odstraňovaného materiálu,  $n$  je počet elektronů,  $F$  je Faradayova konstanta,  $Q$  je faktor kvality. Faktor  $10^6$  je zde pro konverzi z běžných jednotek citlivostní konstanty  $C_f$  [ $\text{Hz} \cdot \text{ug}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ] na jednotky molární hmotnosti  $M_w$  [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]. Je tedy vidět, že tyto dvě veličiny jsou si přímo úměrné, v takových případech lze určit molární hmotnost látky, která se procesu zúčastňuje. Odchyly měření mohou být způsobeny například nerovnostmi povrchu, vlivem rozpouštědel, účinností reakce atp.

### 3.1 Rezonátory a oscilátory QCM

Základním prvkem QCM jsou křemenné rezonátory, mezi hlavní parametry lze řadit:

- Frekvence (nejčastěji 5, 6 a 10 MHz)
- Povrchová úprava elektrod (broušené / leštěné)
- Průměr elektrod (krystalu)
- Materiál elektrod (Pt, Au, Ag a další)
- Tvar krystalu (plano-plano, plano-konvex)

Dále lze oscilátory rozdělit na :

- Standardní (hodinový) oscilátor pro plynná prostředí případně vakuum
- Oscilátory pro kapalná prostředí (velké tlumení)

### 3.2 Typické aplikace

Ve výzkumu lze zařízení používat pro monitoring depozice tenkých vrstev (naprašování a napařování), chemických reakcí (změny hmotnosti vlivem adsorpce, redoxní reakce atd.), dále pak jako biomedicínské senzory a v aplikacích pro životní prostředí.

Pomocí QCM lze detekovat změny hmotnosti, hustoty a viskozity. Dále lze analyzovat jevy jako adsorpce, desorpce či koroze.

## 4 Metody pro studium jevů na kladné elektrodě

### 4.1 Cyklická voltametrie (CV)

Cyklická voltametrie patří do skupiny potenciodynamických experimentálních metod. Cyklická voltametrie je charakterizována plynulým nárůstem potenciálu pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět do výchozího bodu. Vkládané napětí se mění v čase tak, že nejprve lineárně vzrůstá do určité hodnoty, potom lineárně klesá (trojúhelníkový průběh potenciálu).

Z toho vyplývá, že základními nastavitelnými parametry experimentu jsou meze a rychlost posuvu potenciálu. Do základního elektrolytu je ponořena stacionární pevná či rtuťová elektroda, tato elektroda je elektrodou pracovní (working). Je polarizována vloženým stejnosměrným napětím. Referentní elektrodou bývá nasycená kalomelová elektroda nebo argentchloridová elektroda. Doplnkem do tříelektrodeového zapojení je pomocná elektroda, nejčastěji ve tvaru platinového plíšku. Při cyklické voltametii je registrována závislost proudu v obvodu pracovní elektrody a pomocné elektrody na napětí vkládaném mezi pracovní a referentní elektrodou.

Ovlivňovat lze rovněž vlastnosti elektrolytu, především koncentraci elektroaktivní látky a teplotu. Odezvou systému je tzv. polarizační křivka, neboli závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu. Tato křivka bývá též někdy označována jako elektrochemické spektrum systému. Existují obecně dva mezní případy studovaných systémů. Jedná se o elektrodové děje vratné a nevratné. [11]

#### Vratné elektrodové reakce

Předpokládáme-li vratnou elektrodovou reakci, musí povrchová koncentrace elektroaktivní látky v každém bodě polarizační křivky odpovídat Nernstově rovnici (4.1)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{o,\tau}}{c_{r,\tau}} \quad (4.1)$$

Kde  $E$  je elektrický potenciál elektrody [V],  $E^0$  je standardní elektrodový potenciál [V],  $R$  je molární plynová konstanta ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  termodynamická teplota [K],  $n$  počet vyměněných elektronů,  $F$  je Faradayova konstanta ( $96485 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $c$  je molární koncentrace oxidované resp. redukované formy [ $\text{mol.l}^{-1}$ ],  $\tau$  je čas [s].

Jedná-li se o reverzibilní reakci, je potenciál peaku (výběžku) společně s dalšími potenciálovými charakteristikami nezávislý na rychlosti posuvu potenciálu a proudová hustota peaku je přímo úměrná  $v^{1/2}$ .

## Nevratné elektrodové reakce

V případě plně nevratné elektrodové reakce je okrajová podmínka na povrchu elektrody dána namísto Nernstovou rovnováhou kinetikou elektrodové reakce, rovnice (4.2) [11]

$$\frac{i}{nFA} = D_o \left[ \frac{dc_{o(x,\tau)}}{dx} \right]_{x=0} = k_{(\tau)} c_{o(0,\tau)} \quad (4.2)$$

Kde  $i$  je proudová hustota [ $A \cdot m^{-2}$ ],  $n$  počet vyměněných elektronů,  $F$  je Faradayova konstanta ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $A$  je elektrochemický ekvivalent,  $D$  je difúzní koeficient,  $k$  je kinetická konstanta,  $c$  je molární koncentrace [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ],  $\tau$  je čas [s].

Proudová hustota peaku je  $i$  v případě nevratné elektrodové reakce přímo úměrná druhé odmocnině z rychlosti posuvu potenciálu. Významnou odlišnost od reverzibilního děje však představuje skutečnost, že rovněž potenciál píku je funkcí rychlosti posuvu potenciálu, konkrétně je přímo úměrný rovněž jeho druhé odmocnině.

V praxi se samozřejmě poměrně často setkáváme rovněž se systémy, které se nacházejí uvnitř mezí daných těmito popsánymi případy.

## 4.2 Faradayovy zákony

### 1. Faradayův zákon:

Hmotnost látky vyloučené na elektrodě závisí přímo úměrně na elektrickém proudu, procházejícím elektrolytem a na čase, po který elektrický proud procházel.

$$m = A \cdot I \cdot t \quad (5.3)$$

kde  $m$  – hmotnost [kg],  $A$  – elektrochemický ekvivalent,  $I$  – elektrický proud [A],  $t$  – čas [s]

### 2. Faradayův zákon:

Látková množství vyloučená stejným nábojem jsou pro všechny látky chemicky ekvivalentní, neboli elektrochemický ekvivalent  $A$  závisí přímo úměrně na molární hmotnosti látky.

$$A = \frac{M_M}{F \cdot z} \quad (5.4)$$

kde  $F$  – Faradayova konstanta ( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $z$  – počet elektronů potřebný pro vyloučení jedné molekuly produktu,  $M_M$  – molární hmotnost [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

## 5 Vliv příměsi kobaltu na vlastnosti kladné elektrody

### 5.1 Důvody použití kobaltu

Kvůli zlepšení elektrochemických parametrů je snahou přidávat do aktivního materiálu elektrod některé chemické sloučeniny. Hlavní důvod je zvýšit výkonnost a stálost elektrod.

Abychom se vyhnuli nežádoucímu rozpínání aktivního povrchu kladné elektrody při cyklování, můžeme využít vybraná aditiva. Jedním z aditiv, využívaným i v komerčně vyráběných Ni-Cd článcích je kobalt (Co).

Přidáním kobaltu dosahujeme:

- vyšší vodivosti materiálu kladné elektrody a tím snadnější oxidaci hydroxidu niklu
- zvýšení životnosti a stálosti materiálů kladné elektrody při cyklování
- omezení vývinu kyslíku (OER)

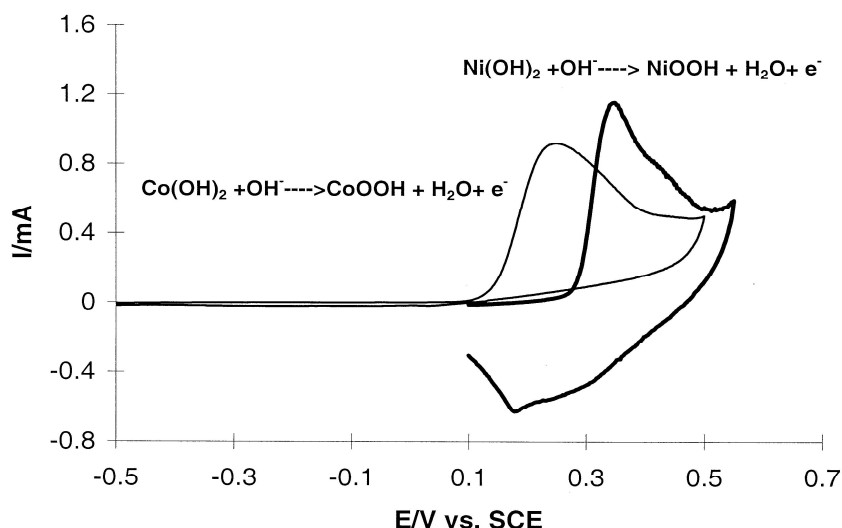
Efekt kobaltu je tedy zvýšení vodivosti aktivního materiálu kladné elektrody a zvýšení elasticity struktury. Dále potlačení objemové změny na elektrodách během cyklování. Dosahuje se též větší kapacity při nabíjení článků tím, že je potlačován parazitní jev – vývin kyslíku.

### 5.2 Vliv kobaltu na nabíjecí a vybíjecí charakteristiky

Dvojmocný  $\text{Co(OH)}_2$  během nabíjení oxiduje na trojmocný  $\text{CoOOH}$ . Ten již dále necykluje a zůstává zabudován ve struktuře  $\text{Ni(OH)}_2$ . Na obrázku **Obr. 5.1** můžeme vidět porovnání CV charakteristik samotného hydroxidu niklu  $\text{Ni(OH)}_2$  a samotného hydroxidu kobaltu  $\text{Co(OH)}_2$  v 1M roztoku KOH.

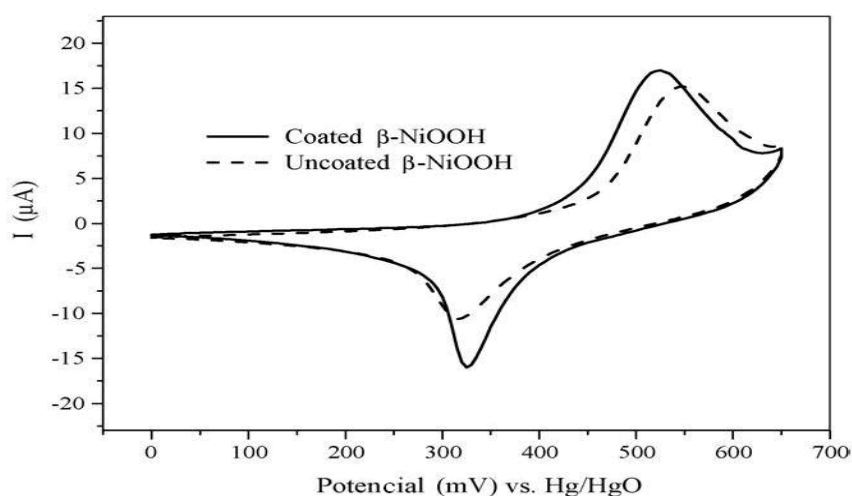
Kobalt by měl v ideálním případě zabránit vzniku fáze  $\gamma\text{-NiOOH}$  při přebíjení z  $\beta\text{-NiOOH}$ . Dle lit. [18] přítomnost  $\text{CoOOH}$  vyžaduje změnu potenciálové bariéry v separačním procesu  $\gamma\text{-NiOOH}$  fáze a tímto brání k utváření samotné gama fáze. I za přítomnosti  $\text{CoOOH}$  ovšem přesto probíhá částečný vznik  $\gamma\text{-NiOOH}$  vlivem přijímání náboje. Během redukčních pochodů v částečné  $\gamma\text{-NiOOH}$  fázi dále působí částčky  $\text{CoOOH}$  jako stavební prvek pro krystalizaci  $\beta$  fáze  $\text{Ni(OH)}_2$ . Tímto jevem kobalt přispívá k hloubce vybíjecího cyklu.

Podíl kobaltu v substrátu  $\text{Ni(OH)}_2$  napomáhá také k usnadnění oxidace hydroxidu niklu. Kombinace velkých vybíjecích proudů a vysokých pracovních teplot ovšem mohou zrušit účinky dotace kobaltu, následně dochází ke snížení výkonu a životnosti elektrod. [18]



**Obr. 5.1:** Srovnání CV charakteristik  $\text{Co(OH)}_2$  a  $\text{Ni(OH)}_2$  vázaných v uhlíkové pastě. Elektrolyt 1M roztok KOH. Převzato z [19]

Chování elektrody tvořené  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  s přidáním  $\text{CoSO}_4$  (jednotky hmotnostních procent) při měření v 9M KOH při teplotě 25 °C [20] je zobrazeno na obrázku **Obr. 5.2**.



**Obr. 5.2:** Srovnání CV charakteristik čistého  $\beta\text{-NiOOH}$  (čárkovaně) a  $\beta\text{-NiOOH}$  s dotací kobaltu (plná čára). Převzato z [20]

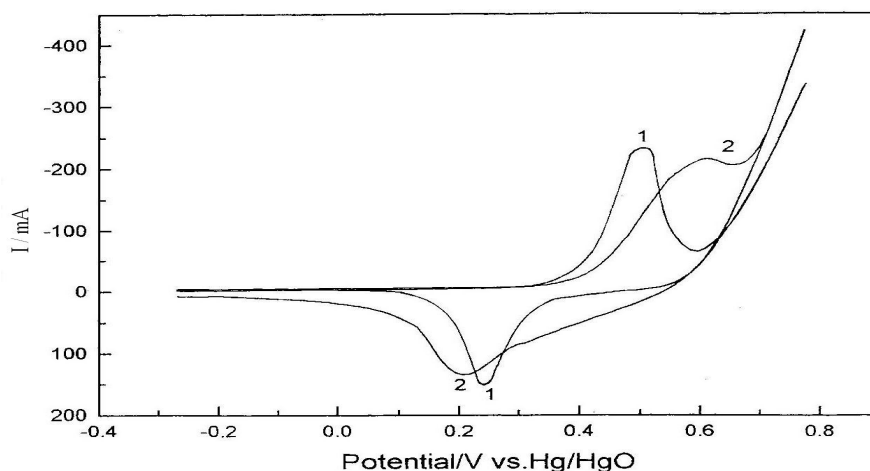
Je patrné, že  $\beta\text{-NiOOH}$  na elektrodě dotované kobaltem má vzdálenost oxidačního a redukčního peaku asi 200 mV. U čisté beta fáze je rozdíl potenciálů 230 mV. Z toho plyne, že dotací kobaltu se zvyšuje elektrochemická reversibilita  $\text{Ni(OH)}_2 / \text{NiOOH}$  při cyklování. Příčinou je pravděpodobně větší vodivost  $\beta\text{-CoOOH}$  oproti  $\beta\text{-NiOOH}$ . [22]

Na obrázku **Obr. 5.3** jsou CV charakteristiky hydroxidu niklu zapouzdřeného v prášku  $\text{Co(OH)}_2$  (1) a hydroxidu niklu smíchaného s kobaltem (2) – zde kobalt slouží jako elektronový vodič. Elektrody jsou tvořené  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  s přidáním 5 hmotnostních procent



$\text{Co}(\text{OH})_2$  s přidavkem 1 % PTFE. Měření probíhá v 6M KOH s přidáním 0,6M LiOH při teplotě 25 °C. [21]

Z průběhu (2) můžeme vyvodit, že oxidační peak se posunuje směrem ke kladným hodnotám, redukční více k záporným. Z průběhu 1 je patrné že oxidační a i redukční peak dosahuje vyšších hodnot proudů. Tato skutečnost činí nabíjecí proces snazší a více reversibilní. Příčinou je využívání daleko více aktivního materiálu povrchu elektrody. Patrný je také posun druhého peaku (vývin kyslíku) do vyšších hodnot a posunutí oxidačního peaku do nižších hodnot. Díky tomu můžeme považovat oxidaci při nabíjení za úplnou a redukci při vybíjení za kompletní – elektroda 1 má vyšší vybíjecí kapacitu. Při porovnání tedy způsob přípravy dle (1) má vyšší nabíjecí a vybíjecí peaky (proudy).



**Obr. 5.3:** CV charakteristiky dvou různých elektrod : (1) elektroda v mikropouzdrě z  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , (2) elektroda vytvořená smícháním  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Převzato z [22]

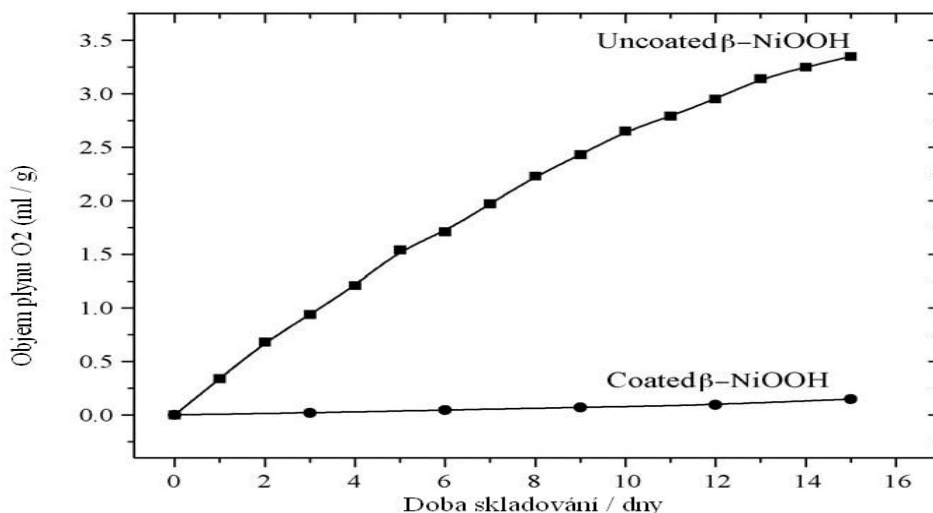
### 5.3 Rozdíly ve skupenství kobaltu

Znáмым faktem tedy je, že po počáteční oxidaci se mění dvojmocný  $\text{Co}^{2+}$  na trojmocný  $\text{Co}^{3+}$ . Trojmocný kobalt je obsažen v krystalové mřížce hydroxidu, kde substituuje nikl po celou dobu životnosti elektrody, přeměna je tedy ireversibilní. Dle lit. [23] ve výsledku ovšem ani jedno ze skupenství nepřispívá ke zvýšení kapacity elektrody. Přesto se kobalt jako prvek podílí na zvýšení životnosti i na protonové vodivosti hydroxidu niklu, tím zvyšuje výkonnost elektrody (zlepšuje difúzi  $\text{H}^+$ ).

### 5.4 Vliv kobaltu na životnost hmoty

$\text{NiOOH}$  se může samovolně redukovat na  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  za přítomnosti vývinu kyslíku, čím klesá stabilita  $\text{NiOOH}$ . V důsledku tohoto jevu klesá skladovatelnost a kapacita baterií. Na obrázku **Obr. 5.4** je znázorněn vývin kyslíku během skladování klasického  $\beta\text{-NiOOH}$

(uncoated) a  $\beta$ -NiOOH dotovaného CoOOH (coated) v 9M roztoku KOH při 60 °C [21]. Je zde vidět, že vývin kyslíku u čisté beta fáze NiOOH má velmi rychlý nárůst, ovšem při použití kobaltu ( $\beta$ -CoOOH fáze) lze situaci stabilizovat. Přidáním kobaltu množství uvolněného kyslíku značně snížíme a to více než dvacetkrát. Jev může být způsoben mechanismem, kdy vrstvy CoOOH brání samoredukčním mechanismům beta fáze NiOOH, tím izoluje samotný  $\beta$ -NiOOH od alkalického elektrolytu (KOH). Výsledkem je lepší stálost a tím pádem i mnohem delší životnost  $\beta$ -NiOOH. Důsledkem je například delší skladovatelnost NiCd článků. [20]



**Obr. 5.4:** Vývin kyslíku v čistém  $\beta$ -NiOOH (uncoated) a v  $\beta$ -NiOOH s příměsí kobaltu (coated). Elektrolyt 9M roztok KOH. Převzato z [20]

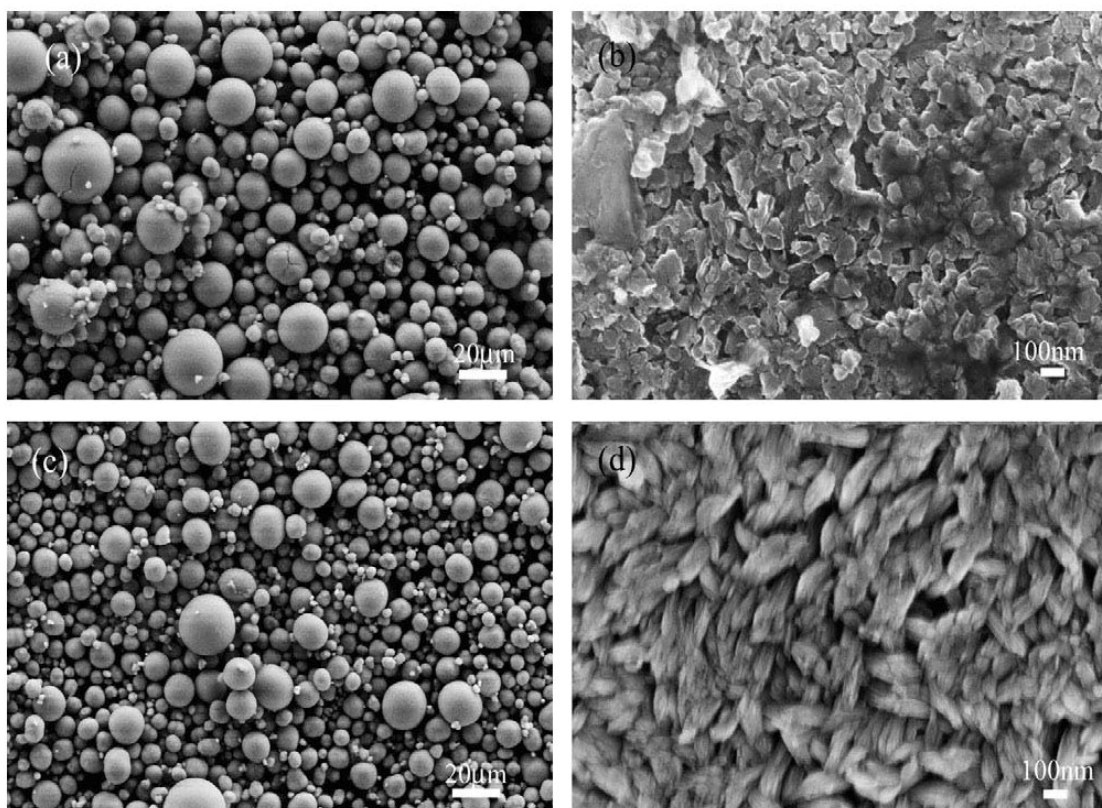
## 5.5 Vývin kyslíku – Oxygen evolution reaction (OER)

Zejména při přebíjení Ni-Cd článků dochází k uvolňování kyslíku. K potlačení vývinu kyslíku (katalýze) v Ni-Cd článcích slouží některé kovy jako Ce, Fe, La, Co, Ag, Y, Ni, Ca. Nejpoužívanější a nejúčinnější je kobalt (Co), protože vývin kyslíku pak není silně závislý na koncentraci elektrolytu. [19]

## 5.6 Povrchová morfologie nanášených vrstev

Dotované a čisté struktury mají obdobnou uniformní kulovitou morfologii jak ukazují záběry elektronového mikroskopu na **Obr. 5.5**. Snímky vlevo zobrazují velmi tenkou vrstvu materiálu při menších zvětšeních. Snímky vpravo kulovitou strukturu NiOOH při větších zvětšení. Čistý NiOOH (část d) se poněkud liší od dotovaného (část b). Povrch čistého NiOOH je tvořen drobnými zrnitými krystalky (granulovitá struktura). V případě kobalem dotované struktury je povrch kompletně pokrytý souvislou vrstvou. Tento poznatek jasně

potvrzuje zdařilé formování kobaltem pokryté vrstvy na původní kulovitý povrch NiOOH částec. [24]



**Obr. 5.5:** Obrázky SEM: (a) malé a (b) velké zvětšení CoOOH dotovaných částic NiOOH, (c) malé a (d) velké zvětšení částic samotného NiOOH. Převzato z [20]

## 5.7 Vliv kobaltu na stabilizaci $\alpha$ fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$

### Stabilizace $\alpha$ fáze $\text{Ni}(\text{OH})_2$ v KOH:

Je známým faktem v praxi, že  $\alpha$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  je značně nestabilní v silně alkalických roztocích a transformuje se na  $\beta$ - $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (viz. Bodeho diagram **Obr. 2.1**). Kvůli smršťování elektrod (kontrakci) během vybíjení a roztahování (expansi) během nabíjení při  $\beta / \beta$  cyklování dochází k postupnému poškození kladné elektrody. K objemovým změnám dochází při změně  $\beta$ -NiOOH na  $\gamma$ -NiOOH vlivem přechodu niklu na čtvrté mocenství a následné interkalaci částic do mezivrstev (kompenzují tu přebytek kladného náboje díky vyvazování vodíkových protonů).[18]

Mezi hlavní důvody používání aditiv patří právě stabilizace  $\alpha$  fáze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Účelem aditiv je zachování tzv. turbostratické struktury alfa fáze, kdy jsou v mezivrstev interkalované anionty, případně voda. Tato struktura se také označuje jako LDH (Layered Double Hydroxide) neboli vrstevnaté hydroxidy, a to z důvodů střídání vrstev NiO a právě oněch mezivrstev s anionty, vodou a někdy také nainterkalovanými kationty z elektrolytu.

Dle studie [25] může být  $\text{Ni(OH)}_2$  (teoreticky) elektrochemicky cyklován ( $\alpha \leftrightarrow \gamma$ ) bez postřehnutelných změn nehledě na počet cyklů. Za účelem zlepšení elektrochemických vlastností byla vyvinuta metoda využívající srážecí techniku. Cílem bylo získat hydratovaný  $\text{Ni(OH)}_2$ , v němž je nejméně 20% niklu nahrazeno kobaltem. Kobalt musí v  $\alpha$ -fázi zůstat v třímocném stavu. Existuje celá řada metod k přípravě hydroxidu tohoto typu. Jako jedna z nejzajímavějších je uvedena metoda přípravy viz. níže.

### **Přípravy stabilní $\alpha$ fáze $\text{Ni(OH)}_2$ :**

Studie (25, s.272) tvrdí, že: „ať už je pro přípravu stabilní  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co}^{3+}$  zvolena metodika oxidace předem získané nestabilní  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2 + \text{Co}^{2+}$  fáze nebo přímé srážení, zůstává tento materiál stabilní i v prostředí koncentrovaného roztoku KOH. Minimální obsah přidaného kobaltu je 20 %“. Dle lit. [25] je popsán průběh systematického testování stability  $\alpha$ -fází v médiu (100 mg  $\text{Ni(OH)}_2$  / 10 ml 5M KOH). Nejdříve bylo třeba namíchat roztoky s přesným pH. Roztoky  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  jsou smíchány v daném poměru a přidávány do 2M NaOH. Důraz se klade zejména na přesné stanovení hodnot pH roztoku. Dále je předpokládána spontánní oxidace  $\text{Co}^{2+}$  na vzduchu při sušení. Vzniká  $\beta_{\text{Co}}^{3+}(\text{II})$  fáze. Následujícím krokem je chemická oxidace  $\beta_{\text{Co}}^{3+}$  na  $\gamma_{\text{Co}}$ . Vytvořená  $\gamma_{\text{Co}}$  je pak redukována roztokem  $\text{H}_2\text{O}_2$  za vzniku  $\alpha_{\text{Co}}^{3+}$ . Peroxidem jsou redukovány výšemocné ionty niklu na  $\text{Ni}^{2+}$ , zatímco ionty kobaltu zůstávají třímocné. Tato  $\alpha_{\text{Co}}^{3+}$  je pak stabilní v alkalickém prostředí (5M KOH) při pokojové teplotě.

Při dlouhodobém testování začíná docházet k postupné transformaci na beta fázi  $\text{Ni(OH)}_2$ , ale je tu vidět výrazný vliv kobaltu, který tuto transformaci zpomaluje.[25]

Při zkoumání se dospělo k následujícím závěrům:

- $\alpha_{\text{Co}}^{2+}$  fáze je v médiu KOH nestabilní, ať je obsah kobaltu jakýkoliv
- $\alpha_{\text{Co}}^{3+}$  musí obsahovat nejméně 20% Co, aby nedošlo k transformaci na  $\beta_{\text{Co}}^{3+}$  po dobu několika týdnů
- Během dlouhodobého testu (3 měsíce) nastává malý nárůst velikosti částic  $\alpha_{\text{Co}}^{3+}$  fáze a současně je pozorována ztráta turbostratického charakteru částic

Dle studie [26] příměs kobaltu nemá na stabilizaci  $\alpha$ - $\text{Ni(OH)}_2$  fáze podstatný vliv. Jako jediný účinný prvek byl vybrán zinek -  $\text{Zn(OH)}_2$ , který při procesu elektroneutralizace zabránil včlenění kationů z roztoku při oxidaci  $\alpha$  fáze na  $\beta$  fázi. Bohužel nežádoucím efektem byla prudká ztráta kapacity a tedy prakticky nepoužitelnost.

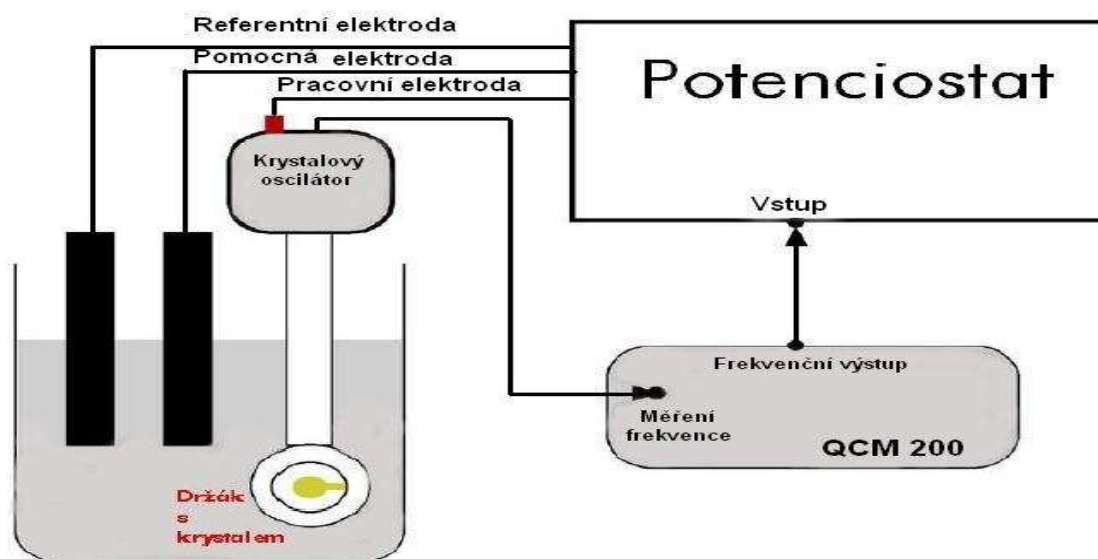
### **Dílčí závěr:**

Závěrem nutno podotknout, že dostupné teorie o problematice dotace kobaltem se o přesném vlivu kobaltu, zejména o jeho obsahu a mocenství, neshodují.

## 6 Praktická část

### 6.1 Kalibrace QCM

Pro ověření přesnosti systému EQCM a objasnění elektrochemických pochodů proběhla kalibrace celého systému. Schéma zapojení měřícího pracoviště můžeme vidět na **Obr. 6.1**. Výstupy z potenciostatu a QCM 200 jsou zpracovány pomocí PC (software GPES, SRS 200).



Obr. 6.1: Schéma zapojení měřícího pracoviště

#### 6.1.1 Příprava elektrolytu

Jako elektrolyt pro zkušební měření byl namíchán 1M roztok síranu měďnatého  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  v 200ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

Složení roztoku:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  .....5 g  
 $\text{H}_2\text{O}$  ..... 200 ml

#### 6.1.2 Popis měřícího přístroje QCM 200

QCM 200 je samostatný přístroj s vestavěným čítačem pulsů. Rezistence se počítá z proudu dodávaného k nutnému udržení rezonance. Měřená frekvence a rezistence jsou zobrazeny na displeji, kde je hmotnostní změna na krystalu úměrná změně frekvence. QCM 200 může být ovládán pomocí předního panelu nebo pomocí PC využívající rozhraní RS-232. Pro získávání informací a jako ovládací software v reálném čase lze použít vhodný software kompatibilní s operačními systémy Windows a Macintosh.

Specifický obvod pro automatické řízení zisku pomůže křemennému krystalu s požadovaným signálním rozkmitem překonat viskoelastické ztráty a dosáhne sériových rezonancí. Elektronika poskytuje energii regulátoru krystalového oscilátoru a obsahuje potenciometr pro kompenzaci kapacitního odporu. Správná kompenzace geometrické kapacity krystalu s přírůdky je velice důležitá k tomu, aby se zaručila správná sériová rezonance krystalového oscilátoru a aby se odstranily chyby frekvence a rezistence. Číslicový regulátor QCM 200 také obsahuje čítač pulsů pro přesná měření frekvence s rozlišením 0,01 Hz, přístroj je schopen měřit změny rezistence s rozsahem 0 až 5000  $\Omega$ . [14]

### 6.1.3 Nastavení přístrojů a příprava měření

#### **Systém QCM:**

Přístroj slouží pro převod změn frekvence na krystalu. Změny frekvence způsobené v důsledku jeho tlumení jsou převáděny na hmotnostní změny. Důležitou částí je vlastní nastavení parametrů přístroje a „dostavení“ frekvence před začátkem každého měření.

Nastavení:

Gate: 1 s (změna hodnot)

Scale : 1 kHz (převod digitálního signálu z čítače na analogový výstup)

Elektroda: Au elektroda napařená na krystalu  $\text{SiO}_2$

#### **Potenciostat Autolab PGSTAT12:**

Základní funkcí potenciostatu je kontrola nastaveného potenciálu a měření proudu. Využíváno bylo zapojení v tříelektrodovém systému. Ten je složen z pracovní, referentní a pomocné elektrody. Referentní (REF) elektroda slouží k nastavení potenciálu a zároveň tvoří zpětnou vazbu při měření. Měřený proud prochází mezi pracovní (W) a pomocnou (C) elektrodou.

REF: referentní Hg/HgO elektroda

C: platinová elektroda (pomocná)

W: krystal  $\text{SiO}_2$  systému QCM (pracovní)

#### **GPES (software):**

Softwarem GPES, lze ovládat a programovat jednotlivé úlohy ve voltmetrickém i galvano-statickém režimu.

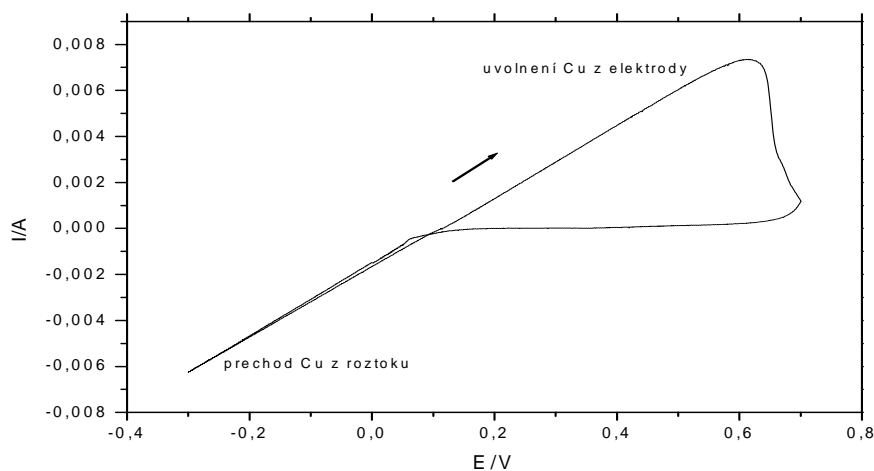
Nastavení:

Scan rate: 0,02 s

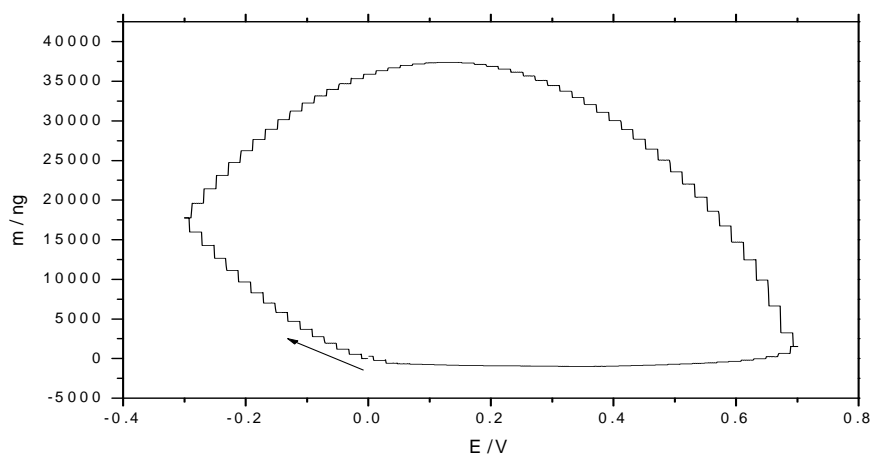
Rozsah potenciálů: first potencial: - 0,3 V, second potencial: + 0,7 V

#### 6.1.4 Měření metodou CV

Software GPES mění napětí (scan rate) mezi pomocnou elektrodou a krystalem, odečítáme a zaznamenáváme průběh proudu. Proces je provázen hmotnostními změnami na krystalu EQCM. Z grafu na **Obr. 6.2** lze sledovat vyloučení Cu z připraveného roztoku  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  na elektrodu (krystal QCM) a naopak uvolnění Cu z elektrody. Reakce je reversibilní - křivky se protnou v počátečním bodě. Závislost hmotnostních změn krystalu na potenciálu (massogram) můžeme vidět na **Obr. 6.3**. Při redukci dochází k depozici mědi – nárůst hmotnosti. Při oxidaci dochází k poklesu hmotnosti, měď se vylučuje zpět do roztoku.



**Obr. 6.2:** CV charakteristika a oblasti přechodu Cu z / do roztoku



**Obr. 6.3:** Massogram – nárůst = úbytek hmotnosti, pokles = přírůstek hmotnosti

### 6.1.5 Ověření naměřených závislostí s teorií pomocí Faradayova zákona

Abychom ověřili, zda prováděná měření odpovídají teoretickým hodnotám, je na místě srovnat naměřené hodnoty s hodnotami vypočtenými.

- Náboj:

$$Q = \int I \cdot dt = Q_o + \frac{I_2 + I_1}{2} \cdot t_{krok} \quad (6.1)$$

Kde  $Q_o$  je náboj zjištěný z předchozí hodnoty (v závislosti na scan rate) [C],  $(I_2 + I_1) / 2$  je aritmetický průměr proudů (předchozí hodnota + současná),  $t_{krok}$  je doba jednoho kroku (změny) proudu [s].

- Hmotnostní změny pomocí Faradayova zákona:

$$m = A \cdot I \cdot t = \frac{M_{Cu} \cdot Q}{n \cdot F} \quad (6.2)$$

Kde  $m$  je hmotnost [Kg],  $M_{Cu}$  je molární hmotnost mědi (64 g/mol),  $Q$  je náboj [C],  $F = 96452$  C/mol je Faradayův náboj,  $n = 2$  ( $Cu^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ ) je počet elektronů

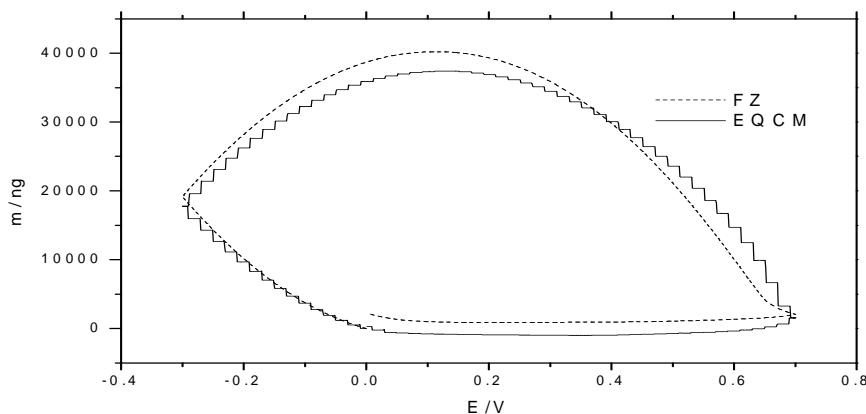
- Hmotnostní změny na krystalu:

$$\Delta f = -C_F \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{\Delta f}{C_F} \quad (6.3)$$

Kde  $\Delta f$  je rozdíl frekvencí [Hz],  $C_F$  je kalibrační koef. krystalu (56,6)

$$C_F = \frac{f^2}{\sqrt{\mu_{Si} \cdot q_{Si}} \cdot A} \quad (6.4)$$

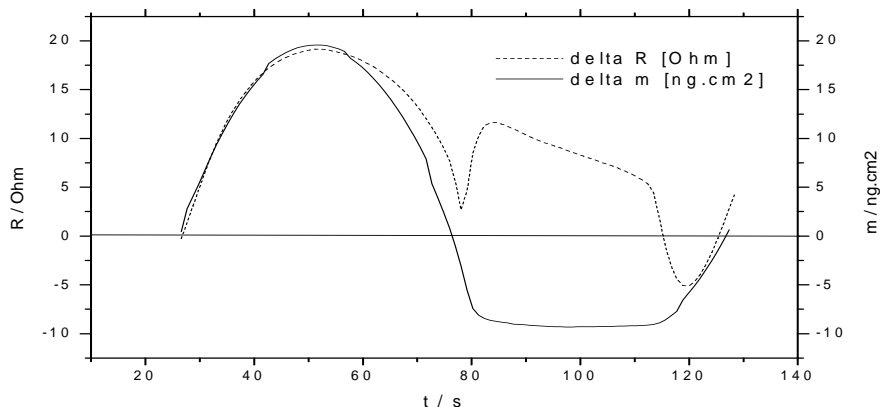
Kde  $f$  je frekvence krystalu [Hz],  $\mu$  a  $q$  koeficienty,  $A$  je plocha [cm<sup>2</sup>]



**Obr. 6.4:** Srovnání massogramů - naměřený a vypočítaný pomocí Faradayova zákona



Z grafu **Obr. 6.4** je patrné, že ověření proběhlo správně, průběhy jsou téměř totožné. Možné odchylky mohou být způsobeny nepřesnostmi při měření, chybami měřících přístrojů, chybnými odečty frekvence, případně nečistotami na krystalu.



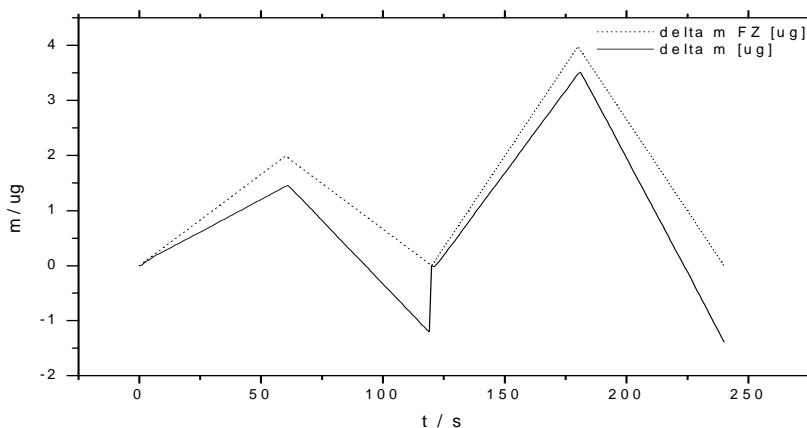
**Obr. 6.5:** Hmotnostní změny a změny rezistence (tlumení) krystalu v čase

Teoreticky by hmotnostní změny měly být následovány změnou rezistence (tlumení) krystalu. S rostoucí hmotností Cu na krystalu se zvyšuje i tlumení krystalu a naopak. Z grafu na obrázku **Obr. 6.5** je patrné, že změny rezistence krystalu zcela nekorrespondují se změnami hmotnosti. To je způsobeno zřejmě změnami viskozity a hustoty roztoku.

### 6.1.6 Galvanostatická metoda

Při galvanostatických metodách kontrolujeme proud a sledujeme závislost potenciálu na čase. V našem případě se zbýváme přímo měřením hmotnostních změn resp. změn rezistence v čase.

- Porovnání změn hmotnosti:

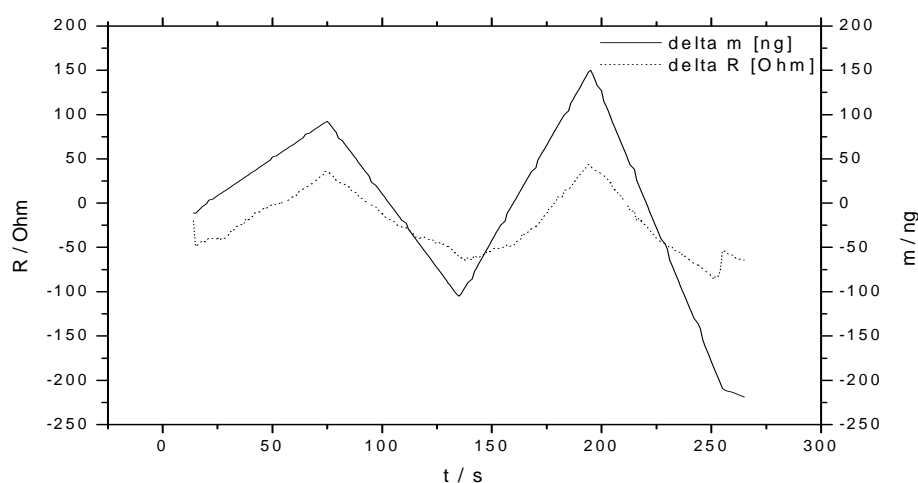


**Obr. 6.6:** Hmotnostní změny deponované mědi v čase, depozice konstantním proudem 0,1 mA po 250 sekund

Z grafu **Obr. 6.6** je patrné, že hmotnostní změny na krystalu změřené a vypočtené teoreticky pomocí Faradayova zákona si téměř korespondují. Vzniklé nepřesnosti mohou být pravděpodobně způsobeny chybou metody.

- Tlumení krystalu:

Z grafu **Obr. 6.7** je patrné, že při zvyšování hmotnosti Cu na krystalu dochází též ke zvýšení rezistence (tlumení) a naopak při přechodu Cu do roztoku (elektrolytu) se rezistence snižuje. V prvním minimu na krystalu zůstává zbytková Cu z předchozích měření, ve druhém dochází k přechodu veškeré Cu do roztoku. Změny rezistence odpovídají změnám hmotnosti, lze tedy říci, že vrstva nevykazuje viskoelastické chování, je rigidní.



**Obr. 6.7:** Hmotnostní změny a změny rezistence (tlumení) krystalu v čase

## 6.2 Zrychlené cyklování kladné elektrody bez přídavku Co

### 6.2.1 Elektrodepozice $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na elektrodu EQCM

Pro utvoření představy o množstvích aktivní hmoty na elektrodě, tloušťce nanesené vrstvy a jejím objemu bylo provedeno několik matematických výpočtů. Ty nám dávají kvantitativní vyjádření hmotnosti a tloušťky nanesené vrstvy při depozici.

Přípraven byl 0,1M roztok  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ve 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Elektrodepozice byla provedena proudem 0,5 mA po dobu 100 sekund na Au krystal QCM.

### 6.2.2 Matematické výpočty hmotnosti a tloušťky nanesené vrstvy:

Hmotnost nanesené vrstvy:

- Podle Sauerbreyho rovnice a přepočtem na plochu krystalu A (viz. rovnice 6.3) se hmotnost nadeponované vrstvy spočítá:

$$A \cdot \Delta f = -C_F \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{\Delta f}{C_F} \cdot A = -\frac{(4.999519400 \cdot 10^6 - 5.000567500 \cdot 10^6)}{56,6} \cdot 1,37 = 25,4 \mu g$$

Tloušťka nanesené vrstvy:

- Plocha elektrody krystalu udávaná výrobcem je  $1,37 \text{ cm}^2$
- Poloměr krystalu (kruhová plocha):

$$S = \pi \cdot r^2 \rightarrow r = \sqrt{\frac{S}{\pi}} = \sqrt{\frac{1,37}{\pi}} = 0,66 \text{ cm}$$

- Objem nanesené vrstvy:

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow V = \frac{m}{\rho} = \frac{25,4 \cdot 10^{-9}}{2600} = 9,769 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3$$

Kde  $\rho \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$  hustota deponované vrstvy za předpokladu  $\alpha$  fáze

- Tloušťka vrstvy vypočítaná z objemu vrstvy:

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot v \rightarrow v = \frac{V}{\pi \cdot r^2} = \frac{9,769 \cdot 10^{-12}}{\pi \cdot 6,6 \cdot 10^{-6}} = 471,1 \text{ nm}$$

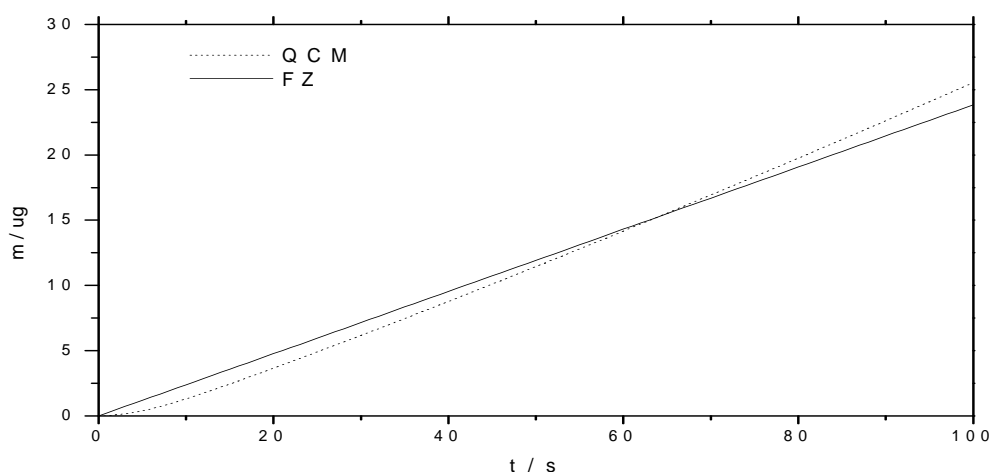
Z výpočtů plyne, že hmotnost nedeponované vrstvy na elektrodu je  $25,4 \mu g$  a její tloušťka na elektrodě  $1,37 \text{ cm}^2$  je přibližně  $470 \text{ nm}$ .

#### Molekulová hmotnost roztoku:

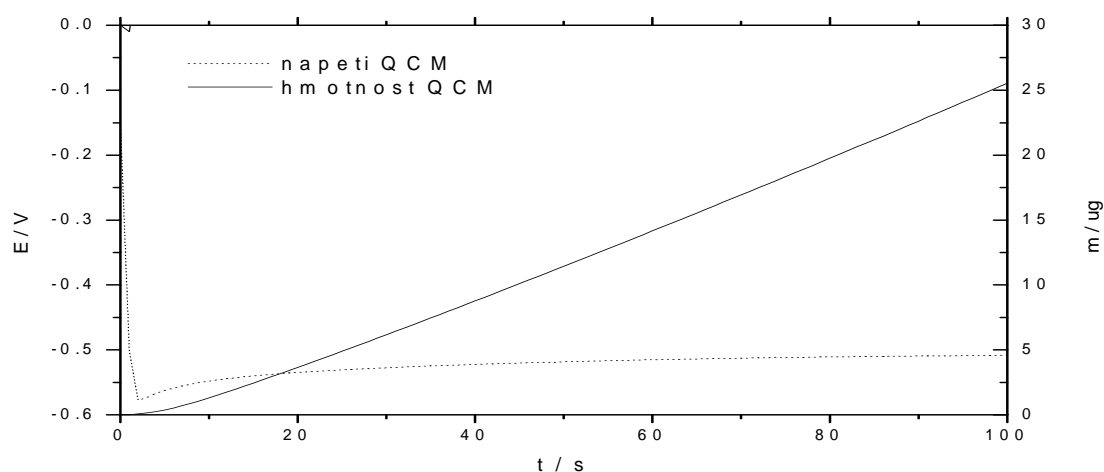
Porovnáním průběhů hmotnostních změn, naměřených pomocí QCM a vypočtených pomocí Faradayova zákona lze stanovit relativní molekulovou hmotnost roztoku  $M_w$ .

O molekulové hmotnosti bude přesněji pojednáno v kapitole 6.4.

**Obr. 6.8.** ukazuje průběh hmotnosti deponované vrstvy Cu a její teoretickou hodnotu z výpočtů pomocí Faradayova zákona. Ideální stav je, když se obě křivky překrývají, což můžeme považovat za splnění.



**Obr. 6.8:** Porovnání nárůstu hmotnosti vrstvy na elektrodě při depozici



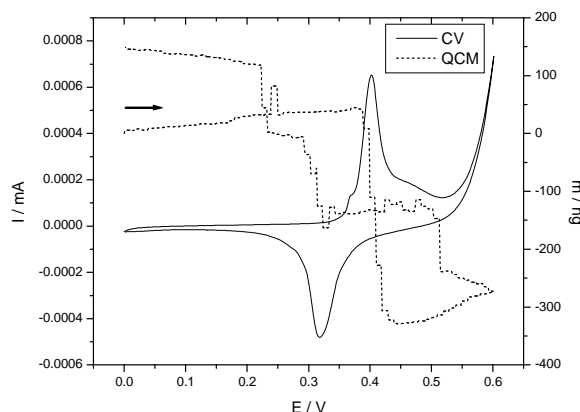
**Obr. 6.9:** Elektrodepozice  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – galvanostatická potenciometrie a průběh nárůstu hmotnosti

V grafu na **Obr. 6.9** je znázorněna depozice  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  z výchozího 0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Dochází zde k nárůstu hmotnosti hmoty, doprovázené poklesem napětí.

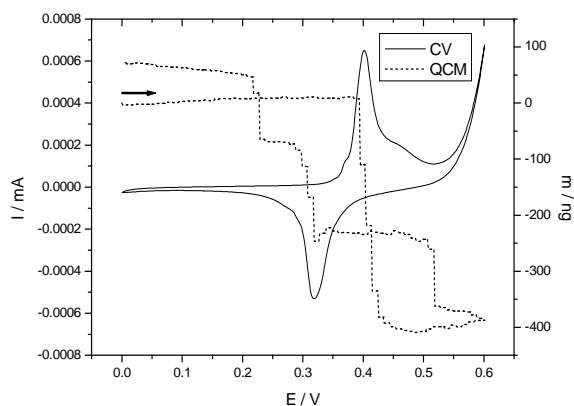
### 6.2.3 Cyklování

Pro utvoření základní představy o oxidačně redukčních pochodech, které probíhají při cyklování (tj. nabíjení a vybíjení) v Ni-Cd článcích bylo provedeno následující měření. Jako elektrolyt byl zvolen 6M roztok KOH ve 100ml  $\text{H}_2\text{O}$ , který je podobný roztoku v komerčně vyráběných Ni-Cd akumulátorech. Měření probíhalo metodou cyklické voltametrie (CV) pro 10 cyklů, při scan rate 10 mV/s. Jedná se tedy o zrychlené cyklování.

CV charakteristiky a hmotností změny:



**Obr. 6.10:** CV char. a hmotnostní změny 3. scan



**Obr. 6.11:** CV char. a hmotnostní změny 7. scan

Jak ukazují grafy na **Obr. 6.10** a **Obr. 6.11**, typická CV charakteristika se skládá ze dvou hlavních vrcholů – oxidační a redukční peak. Oxidační peak znázorňuje prudký nárůst proudu, způsobený přechodem elektronů do měřícího obvodu. V této situaci dochází k uvolnění kationtu vodíku  $H^+$  do roztoku. S tím koresponduje i massogram – počátkem růstu proudu v obvodu dojde k úbytku hmotnosti nanesené vrstvy na elektrodě. Další peak v horním kvadrantu je způsoben vývinem kyslíku na elektrodě (nežádoucí děj při přebíjení).

Opačná reakce nastává při redukci, kdy na elektrodu přecházejí kationty  $H^+$  z roztoku a také elektrony. V této situaci se hmotnost naneseného materiálu na elektrodě zvyšuje.

Hmotnostní změny grafech na **Obr. 6.10** a **Obr. 6.11** vykazují chování typické pro  $\beta$  fázi  $Ni(OH)_2$ .

**Tab. 6.1:** Přehled polohy peaků resp. jejich vzdálenosti a energetická účinnost při jednotlivých cyklech pro scan rate 10mV/s

Cyklus	$U_{OXmax}$ [V]	$U_{REDmax}$ [V]	$U_{OXmax} - U_{REDmax}$ [V]	$\eta$ [-]
Scan 1	0,410	0,320	0,09	0,81
Scan 3	0,402	0,317	0,085	0,82
Scan 5	0,401	0,319	0,082	0,82
Scan 7	0,402	0,319	0,083	0,83
Scan 10	0,404	0,320	0,084	0,83

Z tabulky **Tab. 6.1**, která má pouze orientační charakter vyplývá, že ke zřetelnému posunutí peaků při jednotlivých cyklech nedochází (1.cykus zanedbáváme). Z toho plyne, že elektrochemická reversibilita  $Ni(OH)_2 / NiOOH$  se nemění. Taktéž energetická účinnost  $\eta$  je téměř konstantní.

### 6.3 Zrychlené cyklování kladné elektrody s přísavky Co

Účelem jednotlivých měření bylo zjistit vliv příměsi kobaltu (Co) na vlastnosti aktivní hmoty kladné elektrody při cyklování. Předmětem vyhodnocení bylo porovnání chování čistého  $\text{Ni(OH)}_2$  resp. dotovaného kobaltem v různých poměrech při cyklování v různých elektrolytech. Výstupem z měření jsou CV charakteristiky, závislosti hmotnostních změn na elektrickém potenciálu (massogramy) a závislosti rezistivity QCM krystalu na napětí.

Výsledky měření by měly mimo jiné ukázat, zda pomocí přísavky kobaltu v různých koncentracích dochází ke stabilizaci  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , dále pak zda dochází k potlačení vývinu kyslíku při přebíjení a také jestli se zvyšuje účinnost nabíjení.

#### 6.3.1 Elektrochemické pochody při cyklování

Výchozí  $\text{Ni(NO}_3)_2$  přechází v  $\text{Ni(OH)}_2$  reakcí popsanou rovnicemi (2.2) a (2.3) v kapitole 2.2. Při oxidaci přechází  $\text{Ni(OH)}_2$  na  $\text{NiOOH}$ . Naopak při redukci přechází  $\text{NiOOH}$  na  $\text{Ni(OH)}_2$ , reakce jsou reverzibilní. Z počátku výchozí fáze  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  roztoku nedeponovaného dle rovnic 2.2 a 2.3 přechází postupně během cyklování na  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Následně dochází k  $\beta^2\text{-}\beta^3$  cyklování viz. **Obr. 2.1**. Při přebíjení hmoty dále dochází k přeměně  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  na  $\gamma\text{-NiOOH}$ , což působí mechanické deformace materiálu (roztahování struktury) kladné elektrody. Při vybíjení přechází  $\gamma\text{-NiOOH}$  zpět na  $\beta$  fázi (stahování struktury). Takovými cykly se snižuje životnost kladné elektrody.

$\text{Co(NO}_3)_2$  přechází obdobnou elektrochemickou reakcí jako je popsána v kapitole 2.2 na  $\text{Co(OH)}_2$ , a dále v  $\text{CoOOH}$ , který dále necykluje. V daném rozpětí potenciálů při měření, by měl být oxohydroxid kobaltu ireverzibilně přeměněn a během cyklování zůstat obsažen jen jako přísada zvyšující vodivost. Kobalt zabraňuje v  $\beta$  fázi tvorbě  $\gamma$  fáze a tím zvyšuje životnost hmoty resp. elektrody. Naopak u  $\alpha$  fáze kobalt zpomaluje degradaci na beta fázi. To je dáno tím, že  $\text{CoOOH}$  dále již necykluje a drží konstantní vzdálenost rovin  $\text{NiO}$  resp.  $\text{CoO}$  tak, že kationy  $\text{H}^+$  lépe difundují dovnitř materiálu.

Za předpokladu stabilizace  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  může docházet k cyklování  $\alpha\text{-}\gamma$ . V tomto případě dochází k větší výměně elektronů (teoreticky až 2 elektrony na 1 atom niklu), tím pádem dosahujeme vyšších kapacit baterie při stejném množství použitého niklu resp. hydroxidu nikelnatého. Dnes se však teorie drží maximální výměny 1.67 elektronu, což je průměrná hodnota, která vychází z teorie defektního modelu hydroxidu nikelnatého. Díky podobné mezirovinné vzdálenosti struktur  $\alpha$  a  $\gamma$  a vyplnění těchto vzdáleností  $\text{CoOOH}$  nedochází k podstatným deformacím během cyklování. [27]

#### 6.3.2 Energetická účinnost

Energetická účinnost je poměr energie odebrané při vybíjení článku nebo baterie k energii potřebné na obnovení počátečního stavu nabití za předepsaných podmínek.

Účinnost  $\eta$  můžeme vyjádřit jako poměr náboje získaného z hmoty ( $Q^-$ ) ku dodanému náboji hmotě ( $Q^+$ ):

$$\eta = \frac{Q^-}{Q^+} [-] \quad (6.5)$$

### 6.3.3 Výchozí roztoky pro přípravy vrstev

Výchozí surovinou pro přípravu  $\text{Ni(OH)}_2$  - materiál kladné elektrody, byl dusičnan nikelnatý  $\text{Ni(NO}_3)_2$ . Pro přípravu  $\text{Co(OH)}_2$  – aditivum zabudované v kladné elektrodě, pak dusičnan kobaltnatý  $\text{Co(NO}_3)_2$ . Oba roztoky byly rozpuštěny v destilované vodě  $\text{H}_2\text{O}$ .

Připravovány byly tyto poměry dusičnanů  $\text{Ni(NO}_3)_2$  a  $\text{Co(NO}_3)_2$  ve 100ml  $\text{H}_2\text{O}$ :

- 0,1M  $\text{Ni(NO}_3)_2$
- 0,09M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  a 0,01M  $\text{Co(NO}_3)_2$
- 0,08M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  a 0,02M  $\text{Co(NO}_3)_2$
- 0,05M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  a 0,05M  $\text{Co(NO}_3)_2$
- 0,1M  $\text{Co(NO}_3)_2$

Jako nejstabilnější při elektrochemickém cyklování se ukázal poměr výchozího roztoku 0,09M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  a 0,01M  $\text{Co(NO}_3)_2$  viz. dále. Pozornost bude proto zaměřena zejména na tuto výchozí koncentraci deponovaného roztoku.

### 6.3.4 Podmínky a postup měření

Cyklování bylo prováděno metodou cyklické voltametrie (CV) pro 10 scanů (cyklů) při okolní teplotě  $v = 22 \pm 2^\circ\text{C}$ . Jako elektrolyt byly použity jednomolární a šestimolární roztoky KOH, LiOH a NaOH ve 100ml  $\text{H}_2\text{O}$ . Nutno dodat, že v případě 6M LiOH se jedná o satureovaný roztok, díky malé rozpustnosti LiOH nelze dosáhnout 6M koncentrace.

Všechna měření byla prováděna s křemenným krystalem se zlatými (Au) elektrodami (napařované). Krystal byl pomocí oscilátoru připojen k jednotce EQCM. Po navážení se výchozí suroviny smíchaly v daném poměru v  $\text{H}_2\text{O}$  (destilovaná voda). Následně proběhla elektrodopozice surovin na krystal proudem 0,5 mA po dobu 100 sekund. Po nadeponování částic z roztoku proběhl oplach krystalu destilovanou  $\text{H}_2\text{O}$ , následovalo vlastní měření v elektrolytu.

Měření bylo prováděno v tříelektrodovém systému, jako referentní byla využívána elektroda  $\text{Hg/HgO/1M KOH}$  (koncentrace elektrolytu uvnitř elektrody). Jako pomocná elektroda byla zvolena elektroda z platiny. Rozsah potenciálu  $E$  byl zvolen v rozmezí 0 až +0,6V.

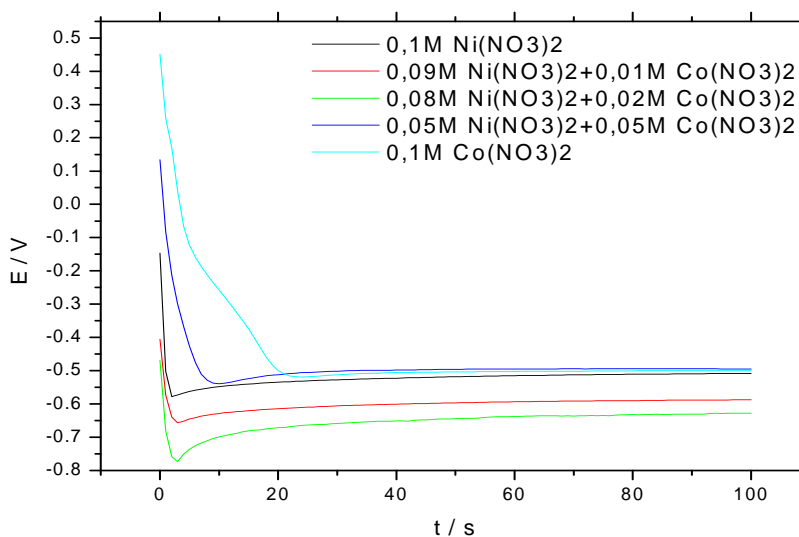
### 6.3.5 Depozice vrstev

Depozice, neboli nanesení aktivní hmoty na elektrodu, byla prováděna elektrochemicky. Všechny koncentrace výchozích směsí byly deponovány proudem 0,5 mA po dobu 100s.

Hodnota byla zvolena s ohledem na literaturu [28]. Velké proudy mohou vést k poškození elektrodové vrstvy na krystalu, dochází k prudkým napěťovým skokům a mírně odlišné struktuře hydroxidu nikelnatého (vykazuje defektnost). Vrstvy deponované proudem větším než  $1 \text{ mA.cm}^{-2}$  mohou mít odlišný povrch své porézní morfologií. Poréznost dále stoupá s proudem při depozici a koncentrací roztoku  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Struktury formované proudem  $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  vynikají velmi kompaktní a homogenní strukturou vrstvy s vhodnou porézností.

Při depozici dochází k vyčerpání  $\text{OH}^-$  skupin v blízkosti elektrody a tedy lokálnímu poklesu pH, což má negativní vliv na tvorbu  $\alpha$  fáze (výchozí fáze). Ta je ideálně tvořena pro pH 10 (u práškových materiálů). Hodnoty vypočítané dle Faradayova zákona, který je využíván k počítání teoretického množství  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  při cyklování resp. depozici, se nejvíce přibližují skutečnosti právě při použití tenkých vrstev  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (depozice při malých proudech). Celkový náboj by měl respektovat požadavky na EQCM, to znamená hmota dostatečně tenká s malou hmotností oproti krystalu. Při nedodržení požadavků by mohlo docházet k viskoelastickým jevům a hmota by pevně nedržela na krystalu. Při větších proudech a tím pádem tlustších vrstvách se mohou uplatnit výše zmíněné negativní jevy. [29]

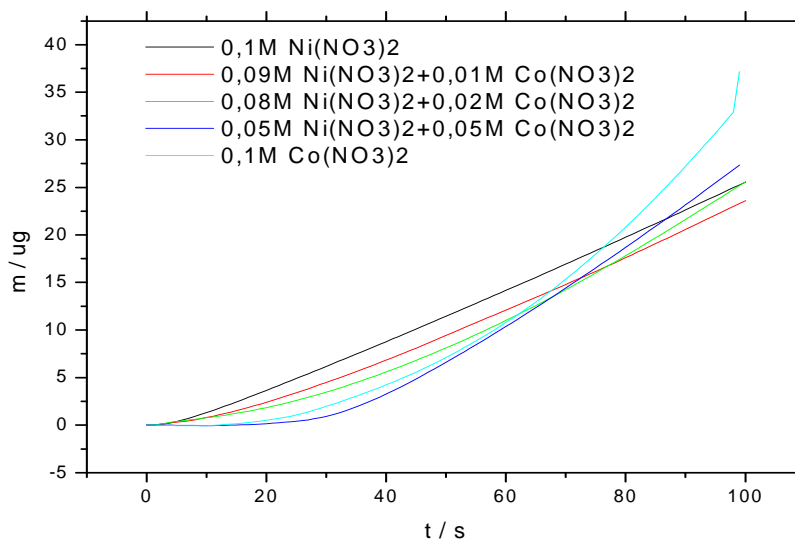
V grafu na obrázku **Obr. 6.12** vidíme průběhy napětí při depozici jednotlivých poměrů výchozích roztoků. S rostoucím množstvím přidaného kobaltu klesá velikost napětí při elektrodopozici (posun do zápornějších hodnot). Pro poměry 0,05M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a 0,05M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  a samotný 0,1M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  byla z technických důvodů použita jiná referentní elektroda, dochází k mírnému posunu oproti ostatním průběhům.



**Obr. 6.12:** Porovnání průběhů napětí při depozici při  $I = 0,5 \text{ mA}$ ,  $t = 100 \text{ s}$



V grafu na **Obr. 6.13** můžeme porovnat vliv kobaltu na průběh hmotnostních změn při depozici. Chování nanášené hmoty je u každého poměru výchozího roztoku po depozici odlišné. Nicméně lze konstatovat, že čím větší množství přidaného Co, tím méně částic aktivní hmoty se v počátku depozice nanese. Strmost hmotnostního přírůstku aktivní hmoty na krystalu se zvyšuje ke konci depozice. Až na depozici čistého  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  jsou hmotnosti deponovaných vrstev téměř totožné. Lineární nárůst hmotnosti pozorujeme pouze u čistého roztoku  $0,1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$  a u roztoku  $0,09\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,01\text{M Co}(\text{NO}_3)_2$ .



**Obr. 6.13:** Porovnání průběhů hmotnostních změn při depozici

Výpočty hmotnosti nadeponované aktivní hmoty:

- $0,1\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$ :

$$A \cdot \Delta f = -C_F \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{\Delta f}{C_F} \cdot A = -\frac{(4.999519400 \cdot 10^6 - 5.000567500 \cdot 10^6)}{56,6} \cdot 1,37 = 25,4 \mu\text{g}$$

- $0,09\text{M Ni}(\text{NO}_3)_2$  a  $0,01\text{M Co}(\text{NO}_3)_2$ :

$$A \cdot \Delta f = -C_F \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{\Delta f}{C_F} \cdot A = -\frac{(4.983592300 \cdot 10^6 - 4.984593300 \cdot 10^6)}{56,6} \cdot 1,37 = 24,2 \mu\text{g}$$

- 0,08M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 0,02M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

$$A \cdot \Delta f = -C_F \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{\Delta f}{C_F} \cdot A = -\frac{(4.982827300 \cdot 10^6 - 4.983917400 \cdot 10^6)}{56,6} \cdot 1,37 = 26,4 \mu g$$

- 0,05M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 0,05M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

$$A \cdot \Delta f = -C_F \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{\Delta f}{C_F} \cdot A = -\frac{(4.984544600 \cdot 10^6 - 4.986982600 \cdot 10^6)}{56,6} \cdot 1,37 = 27,8 \mu g$$

- 0,1M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:

$$A \cdot \Delta f = -C_F \cdot \Delta m \rightarrow \Delta m = -\frac{\Delta f}{C_F} \cdot A = -\frac{(4.986652300 \cdot 10^6 - 4.985095900 \cdot 10^6)}{56,6} \cdot 1,37 = 37,6 \mu g$$

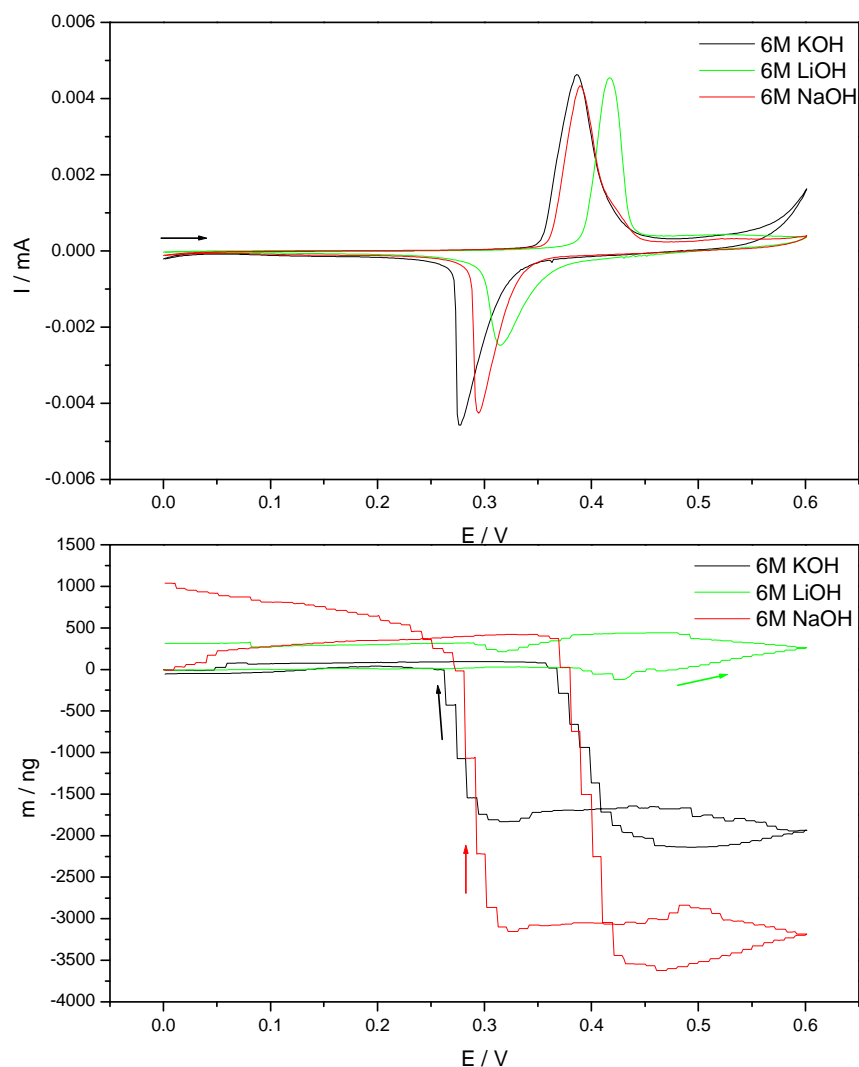
### Dílčí závěr:

Z výpočtů můžeme vyvodit, že s množstvím přidaného Co hmotnost nedeponované vrstvy roste. Příčinou je nejspíš odlišné vyplnění mezivrstev. Čím více přidaného kobaltu, tím méně lineární je průběh hmotnosti. Zejména v oblasti prvních 40s depozice platí, že větší obsah Co zpomaluje depozici vrstvy. Naopak v závěru depozice má křivka větší sklon a tedy nárůst hmotnosti se zrychluje.

S rostoucím množstvím kobaltu klesá napětí (posun do zápornějších hodnot) při elektrodopozici. Pro poměry 0,05M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 0,05M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a samotný 0,1M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> byla z technických důvodů použita jiná referentní elektroda, dochází k mírnému posunu oproti ostatním průběhům (zkreslení měření).

### 6.3.6 Měření v 6M elektrolytech KOH, LiOH, NaOH

Výchozí 0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$



**Obr. 6.14:** Porovnání CV charakteristik a massogramů pro výchozí 0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  6M KOH, 6M LiOH a 6M NaOH pro 10. scan

Z grafu na **Obr. 6.14** je patrný posun peaků v závislosti na typu elektrolytu. Pro 6M KOH se jedná o typickou CV charakteristiku s náznakem vývinu kyslíku. Posun peaků u NaOH oproti KOH nastal nejspíš v důsledku nižší vodivosti hydroxidu sodného. U LiOH je posun způsoben zřejmě nižší koncentrací elektrolytu (při přípravě byl použit nasycený roztok, který má nižší koncentraci než je 6M).

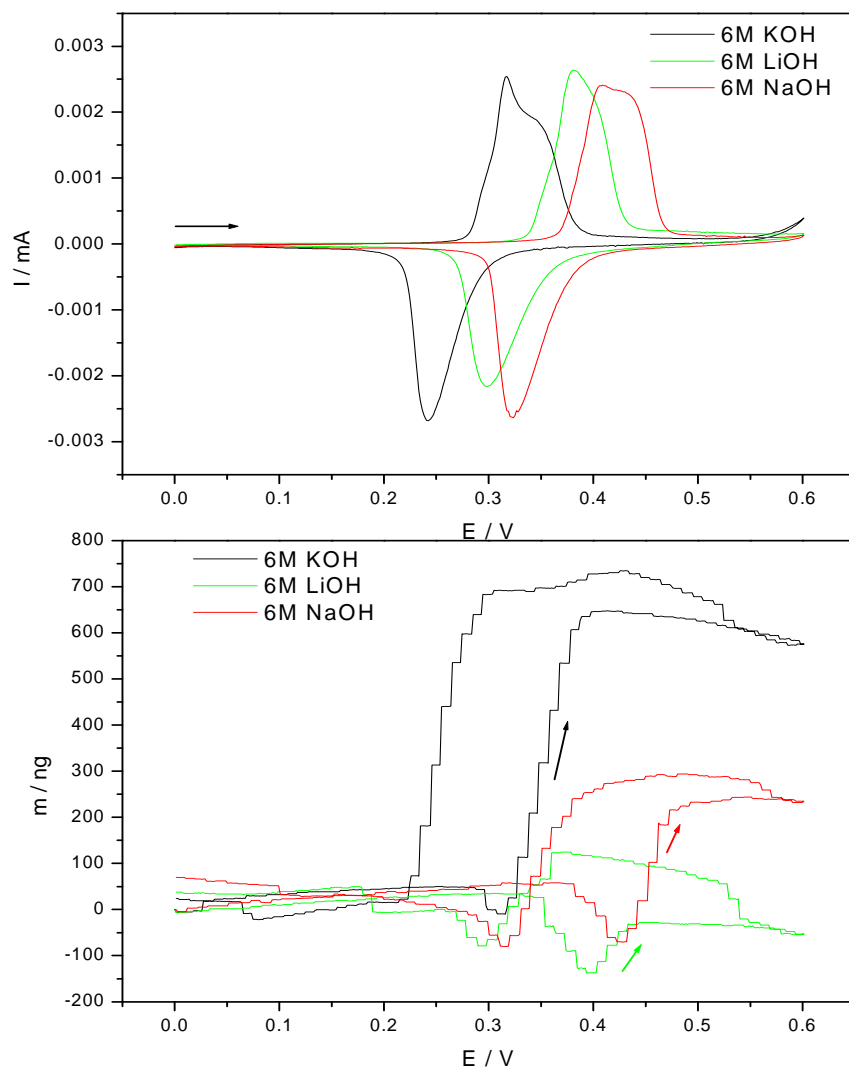
Z massogramu je patrné, že KOH a NaOH vykazují již chování beta fáze, a to díky tomu, že při nabíjení dochází k poklesu hmotnosti. Mírný nárůst hmotnosti je pozorován od potenciálů 0,45V a kladnějších, což by mohlo být v důsledku přebíjení aktivní hmoty – tvoří se gama fáze  $\text{NiOOH}$ . U LiOH má průběh charakter spíše alfa fáze případně obou fází (alfa i beta).

Přestože NaOH vykazuje větší reverzibilitu (viz **tab. 6.2**), je v tomto případě vhodnějším elektrolytem KOH z důvodu větší vodivosti a tím i větší elektrochemické kapacity.

**Tab. 6.2:** Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 10.scan

Elektrolyt	$U_{\text{OXmax}}$ [V]	$U_{\text{REDmax}}$ [V]	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$Q^+$ [C]	$Q^-$ [C]	$\eta$ [-]
6M KOH	0,386	0,276	0,110	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	0,64
6M LiOH	0,417	0,314	0,103	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,71
6M NaOH	0,389	0,294	0,095	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	0,74

### Výchozí 0,09 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 0,01M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$



**Obr. 6.15:** Porovnání CV charakteristik a massogramů výchozího roztoku 0,09 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  pro 10. scan

Z CV charakteristiky na **Obr. 6.15** je vidět tvorba dvou oxidačních peaků při nabíjení a to zejména u KOH a NaOH. Jedná se o dvojici peaků, potenciálově si velmi blízkých, které jsou nesuperponovány na sebe (dochází k jejich vzájemnému zkreslení). Jde pravděpodobně o peaky pro  $\alpha$  a  $\beta$  fázi ( $\alpha$  fáze by měla být peak při zápornějším potenciálu). Těmto proudovým peakům odpovídají i massogramy – v místě potenciálu se jedná o pokles následovaný nárůstem hmotnosti. Pokud porovnáme massogramy na **Obr. 6.15** s grafy na **Obr. 6.14**, je zde vidět podstatný rozdíl ve jejich tvaru. I pro 10. cyklus vykazuje hmota na **Obr. 6.15** chování typické pro alfa fázi  $\text{Ni(OH)}_2$  – při nabíjení (oxidaci) dochází k hmotnostnímu nárůstu, při vybíjení (redukci) k poklesu hmotnosti (viz. **Obr. 3.2 b**). Vlivem kobaltu tedy dochází ke stabilizaci výchozí  $\alpha$  fáze  $\text{Ni(OH)}_2$  resp.  $\text{NiOOH}$ .

U LiOH při nabíjení dochází k výraznějšímu poklesu a následně nárůstu hmotnosti, při vybíjení je tomu přesně naopak. Toto potvrzuje teorie o LiOH, která je blíže popsána v kapitole 6.4.3.

Posun potenciálu peaků v 6M NaOH a celkové abnormální chování může být způsobeno v důsledku použití nevhodné referentní elektrody.

Vlivem přídavku kobaltu se zlepšila i reverzibilita přeměny  $\text{Ni(OH)}_2$  /  $\text{NiOOH}$  při cyklování, tedy zmenšila se vzdálenost oxidačních / redukčních peaků. Z tabulky **Tab. 6.3** vidíme, že se též zlepšila energetická účinnost v porovnání s nedotovaným materiálem a to o zhruba 15 %.

Absolutní hodnoty nábojů jsou menší, což je dáno tím, že asi 10%  $\text{Ni(OH)}_2$  bylo nahrazeno  $\text{Co(OH)}_2$ . Toto neplatí u KOH, kde tento úbytek aktivní hmoty kompenzuje zvýšená vodivost hmoty a celkově pozitivní vliv kobaltu.

**Tab. 6.3:** Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího  $\text{Ni(NO}_3)_2 + \text{Co(NO}_3)_2$ , 10.scan

Elektrolyt	$U_{\text{OXmax}}$ [V]	$U_{\text{REDmax}}$ [V]	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$Q^+$ [C]	$Q^-$ [C]	$\eta$ [-]
6M KOH	0,322	0,246	0,076	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,75
6M LiOH	0,381	0,299	0,082	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	0,78
6M NaOH	0,409	0,323	0,086	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,89

### 6.3.7 Vliv kobaltu na cyklování v 6M elektrolytech

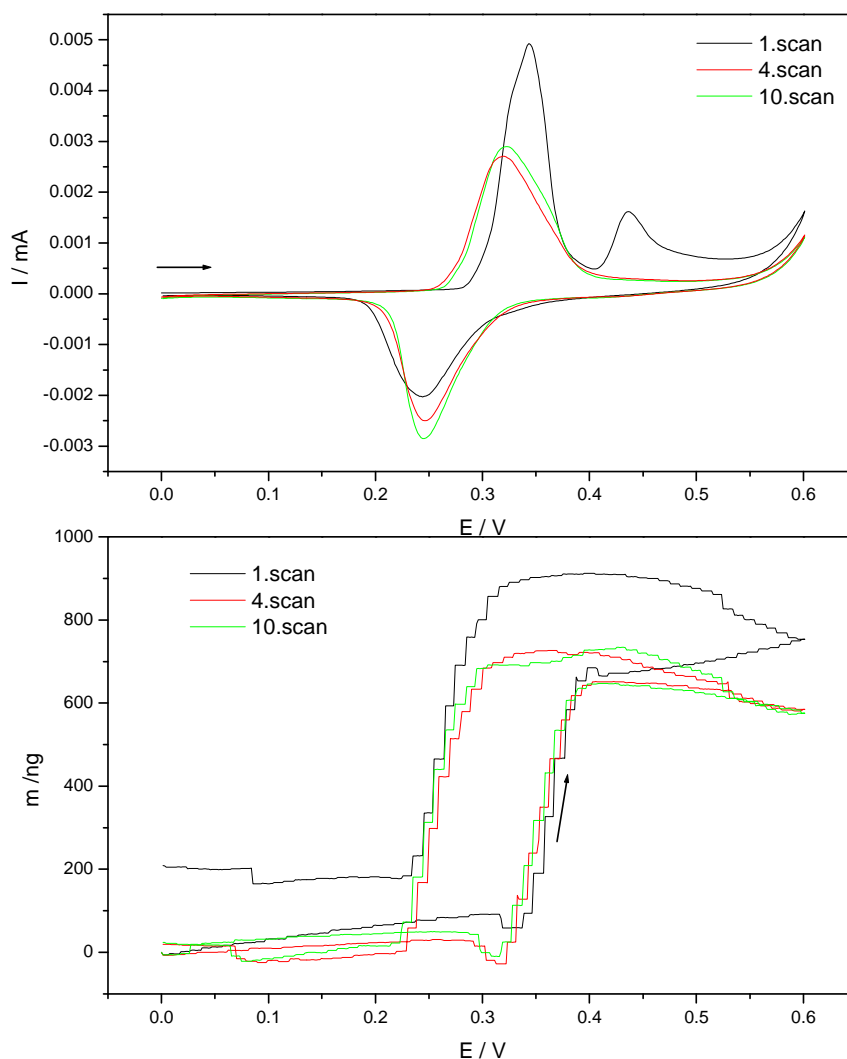
#### 6 M KOH:

Z CV charakteristik v grafu na **Obr. 6.16** je možné sledovat posun oxidačních / redukčních peaků v závislosti na počtu cyklů. V prvním cyklu vidíme navíc peak v oblasti potenciálu asi 0,45V. Tento výběžek proudu je nejspíš způsoben oxidací  $\text{Co(OH)}_2$  na  $\text{CoOOH}$ , který dále necykluje a zůstává obsažen jen jako přísada zvyšující vodivost. Dále můžeme pozorovat potlačování vývinu kyslíku, tzn. peak v oblasti potenciálu cca 0,6V se oddaluje do kladnějších hodnot potenciálu. Zároveň je výška tohoto peaku s přibývajícím

počtem cyklů stále menší (menší vývin kyslíku).

Z massogramů je patrné, že i pro 10. cyklus hmota vykazuje chování alfa fáze  $\text{Ni(OH)}_2$  resp.  $\text{NiOOH}$ . Při nabíjení (oxidaci) dochází k hmotnostnímu nárůstu, při vybíjení (redukci) k poklesu hmotnosti. Průběhy massogramů jsou při cyklování stabilní s výjimkou 1. cyklu, kde je patrný vliv oxidace kobaltu (massogram se nevrátí do výchozí hodnoty).

#### Výchozí 0,09 M $\text{Ni(NO}_3)_2$ + 0,01M $\text{Co(NO}_3)_2$ , elektrolyt 6M KOH



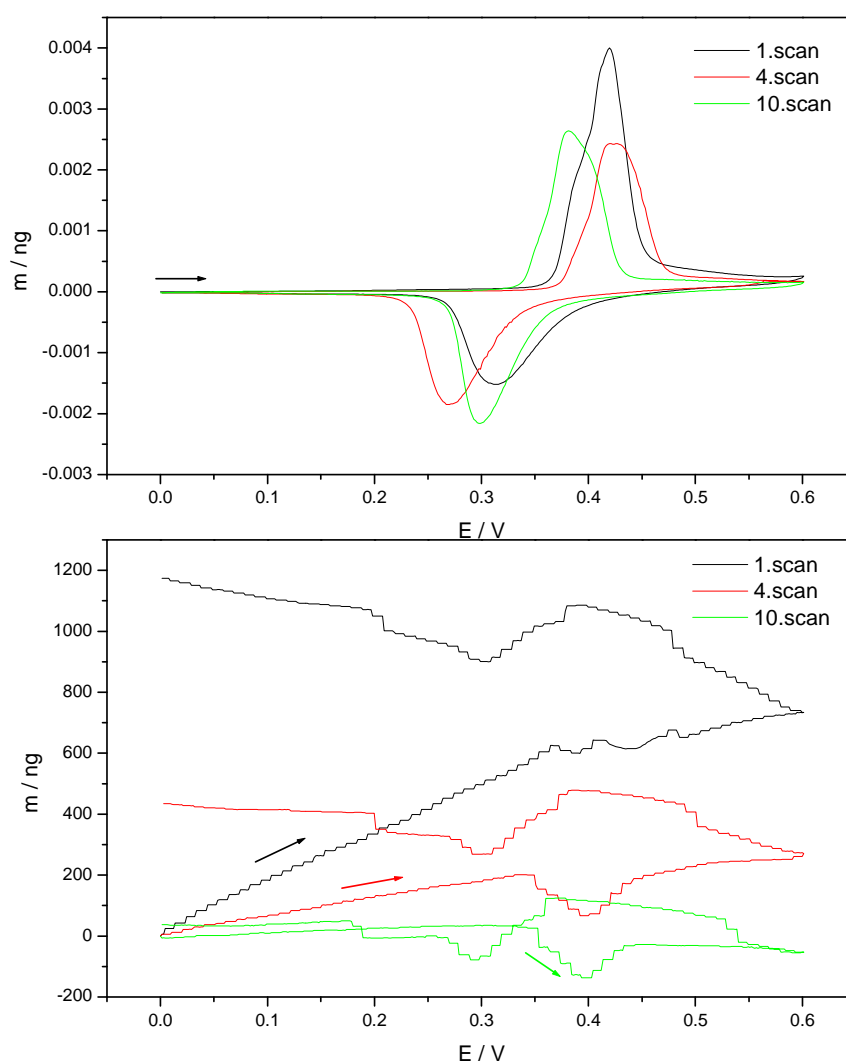
**Obr. 6.16:** Porovnání CV charakteristik a masogramů výchozího roztoku 0,09 M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co(NO}_3)_2$  v 6M KOH pro 1. scan, 4. scan a 10. scan

#### 6 M LiOH (nasycený roztok):

Z grafu na **Obr. 6.17** pozorujeme při cyklování posun peaků k zápornějším hodnotám potenciálu a zároveň jejich přiblížení (typická vlastnost dotace kobaltem).

V 6M LiOH nemají průběhy massogramů na počátku cyklování typickou cyklickou povahu, avšak s rostoucím počtem cyklů se tato vlastnost zlepšuje. Tento ireverzibilní charakter massogramů se projevuje při potenciálech od 0 do asi 0,3V a to jak při nabíjení, tak při vybíjení. Dochází tedy k růstu hmotnosti aktivní hmoty elektrody. Tento jev teorie popisuje jako počáteční vlastnost  $\text{Ni(OH)}_2$  vystaveného působení LiOH. Jedná se pravděpodobně o adsorpci lithných iontů na povrch aktivní hmoty, případně může docházet k obsazování volných niklových vakancí ionty lithia.  $\text{Li}^+$  se pak částečně podílí na hmotnostních změnách v massogramech při cyklování a způsobují odlišný tvar od elektrolýtů s K a Na.

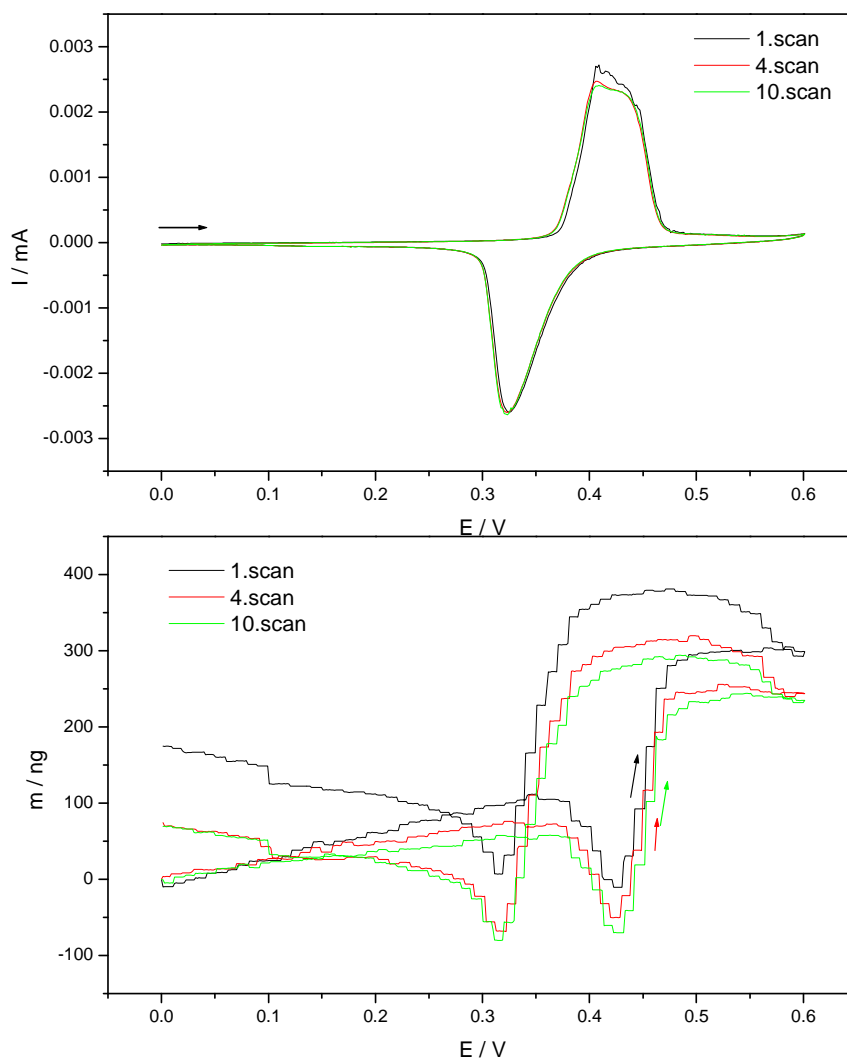
**Výchozí 0,09 M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co(NO}_3)_2$ , elektrolyt 6M LiOH**



**Obr. 6.17:** Porovnání CV charakteristik výchozího roztoku 0,09 M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co(NO}_3)_2$  v 6M LiOH pro 1. scan, 4. scan a 10. scan

6 M NaOH:

Výchozí 0,09 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , elektrolyt 6M NaOH



**Obr. 6.18:** Porovnání CV charakteristik výchozího roztoku 0,09 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  6M NaOH pro 1.scan, 4.scan a 10. scan

CV charakteristiky dle grafu na **Obr. 6.18** jsou téměř totožné, nedochází k posuvu peaků v závislosti na počtu cyklů. Oxidační peak vykazuje mírné náznaky výskytu obou fází, tedy  $\alpha$  i  $\beta$  nesuperponované na sebe.

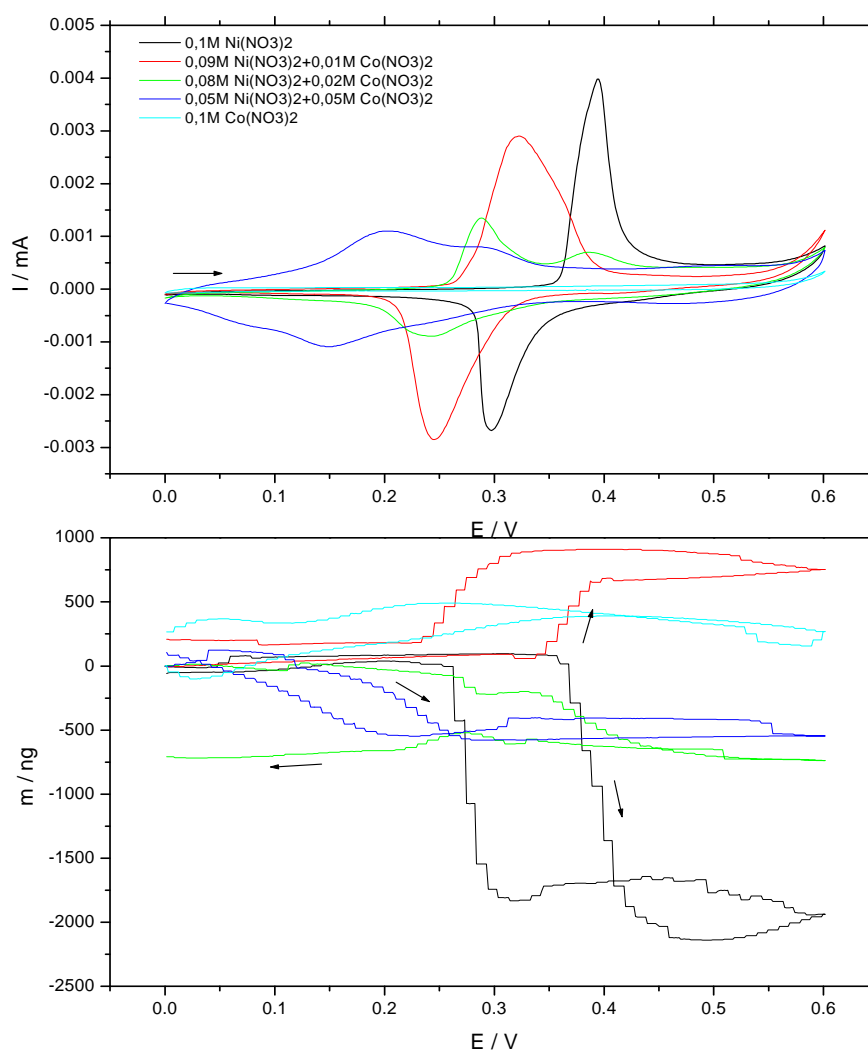
Massogramy vykazují smíšené chování, které stojí mezi KOH a LiOH - při nabíjení nejdříve dochází k poklesu a následně nárůst hmotnosti, při vybíjení je tomu naopak. Oproti LiOH však nejsou změny tak výrazné a je zde vidět také lepší reverzibilita v průběžích massogramů.



### 6.3.8 Vliv množství kobaltu na chování hmoty při cyklování v 6M KOH

Měřením různých koncentrací (poměrů) Ni:Co výchozího roztoku zjistíme jaký poměr je nejvhodnější. Měření bylo prováděno v 6M KOH (elektrolyt velmi podobný tomu, který je používán v komerčně vyráběných Ni-Cd akumulátorech). Jak ukazuje **Obr. 6.19**, můžeme vyvodit, že optimální je právě poměr výchozího roztoku 0,09 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . U ostatních průběhů mají CV charakteristiky i massogramy deformovaný tvar, případně u CV charakteristik jsou malé nabíjecí / vybíjecí proudy (malá velikost peaků).

#### Jednotlivé poměry $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ v 6M KOH



**Obr. 6.19:** Porovnání CV charakteristik pro různé výchozí koncentrace  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  v 6M KOH pro 10. scan

Z CV charakteristik na **Obr. 6.19** vidíme, že s množstvím přidaného Co dochází ke snižování oxidačního i redukčního potenciálu. Pověšimnout se také můžeme faktu, že čím více

přidaného Co, tím menších vybíjecích proudů dosahujeme. Průběh  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  je uveden jen pro ilustraci, po 1. oxidaci  $\text{CoOOH}$  dále necykluje.

Z massogramů mají vypovídací hodnotu jen černá a červená křivka, samotný 0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  vykazuje známky  $\beta$  fáze, zatímco dotovaný  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  i při 10.cyklu jeví znaky  $\alpha$  fáze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  resp.  $\text{NiOOH}$ . Větší přídavky kobaltu je již obtížné při cyklování sledovat pomocí EQCM a nemá praktický význam se jimi zabývat.

**Tab. 6.4:** Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení pro různé poměry Ni:Co v 6M KOH, 10.scan

Výchozí roztok	$U_{\text{OXmax}}$ [V]	$U_{\text{REDmax}}$ [V]	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$Q^+$ [C]	$Q^-$ [C]	$\eta$ [-]
100% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,386	0,276	0,11	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	0,64
10% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,322	0,246	0,076	$3,26 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$	0,63
20% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,288	0,243	0,045	$2,19 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	0,72
	0,388		0,145			
50% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,201	0,148	0,053	$3,13 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-2}$	0,86
100% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,186	0,243	-0,057	$4,38 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	-

### 6.3.9 Dílčí závěr pro 6M elektrolyty

**Tab. 6.5:** Porovnání vzdáleností peaků a účinností pro dotované / nedotované materiály

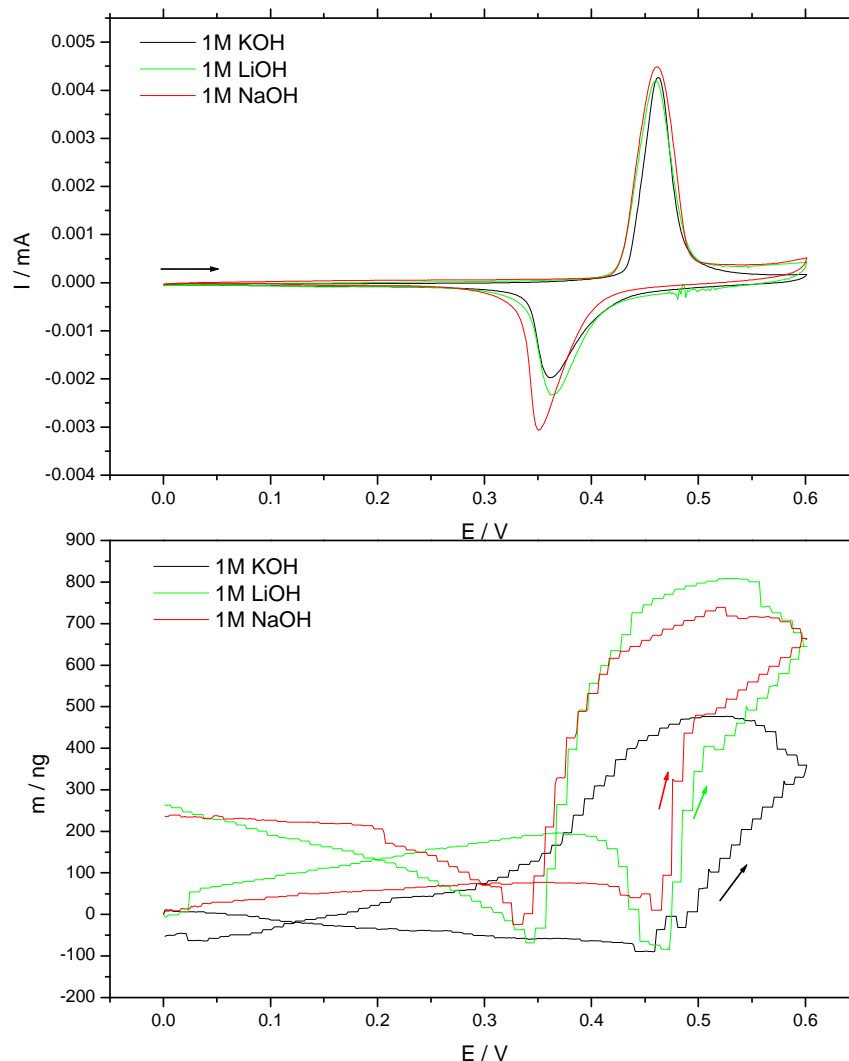
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$			$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$	
Elektrolyt	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$\eta$ [-]	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$\eta$ [-]
6M KOH	0,110	0,64	0,076	0,75
6M LiOH	0,103	0,71	0,082	0,78
6M NaOH	0,095	0,74	0,086	0,89

Při cyklování  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  bez přídavku kobaltu dochází postupně k degradaci výchozí  $\alpha$  fáze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  resp.  $\text{NiOOH}$  na  $\beta$  fázi. Polohy oxidačních a redukčních peaků jsou závislé na použitém elektrolytu. Během cyklování nedochází k posuvu oxidačních a redukčních peaků směrem k sobě, elektrochemická reversibilita se nezlepšuje.

Přidáním 10 % molárních dusičnanu kobaltu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  dojde ke stabilizaci  $\alpha$  fáze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  resp.  $\text{NiOOH}$ . Tento účinek se nejvíce projevuje pro výchozí poměr deponovaného roztoku 0,9M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,01\text{M}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  při měření v 6M KOH. Ve všech použitých elektrolytech dochází k přiblížení oxidačních a redukčních peaků oproti cyklování pouze se samotným 0,1M  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Čím blíže jsou peaky k sobě, tím je větší reverzibilita procesu a tím méně energie se přemění na teplo při nabíjení. Navíc účinnost nabíjení je u aktivní hmoty dotované kobaltem vyšší. Čím je větší účinnost, tím lépe, hmota je schopna akumulovat více energie v podobě chemické nebo elektrochemické. Díky adsorpci a pravděpodobnému cyklování lithných iontů je hmotnostní analýza v elektrolytu 6M LiOH při 10 cyklech velmi nepřesná, bylo by třeba provést dlouhodobější měření.

### 6.3.10 Měření v 1M elektrolytech KOH, LiOH, NaOH

Výchozí 0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$



**Obr. 6.20:** Porovnání CV charakteristik a massogramů pro výchozí  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  1M KOH, 1M LiOH a 1M NaOH pro 10. scan

Z grafu na **Obr. 6.20** je na první pohled patrný posuv oxidačních resp. redukčních peaků ke kladnějším hodnotám potenciálu oproti hodnotám naměřeným v 6M elektrolytech. 1M roztok má totiž menší koncentraci a tedy i nižší vodivost (větší rezistivitu), což odpovídá změně pH roztoku (méně  $\text{OH}^-$  skupin). Větší rezistivita elektrolytu tak posouvá oba píky do kladnějších hodnot. Rozdíly hodnot potenciálů v nichž se nachází peaky v závislosti na typu elektrolytu nejsou značné. Díky menší koncentraci elektrolytu se na rozdíl od 6M elektrolytů rozdíly potenciálů téměř neprojeví. Také vzdálenosti oxidačních a redukčních peaků jsou stejné, jak ukazuje **Tab. 6.6**.

Massogramy vykazují pro všechny elektrolyty chování pro  $\alpha$  fázi  $\text{Ni(OH)}_2$ . Při nabíjení nárůst hmotnosti aktivní hmoty, při vybíjení je tomu naopak. Transformace  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  na  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  při nižší koncentraci elektrolytu (1M) neprobíhá tak rychle

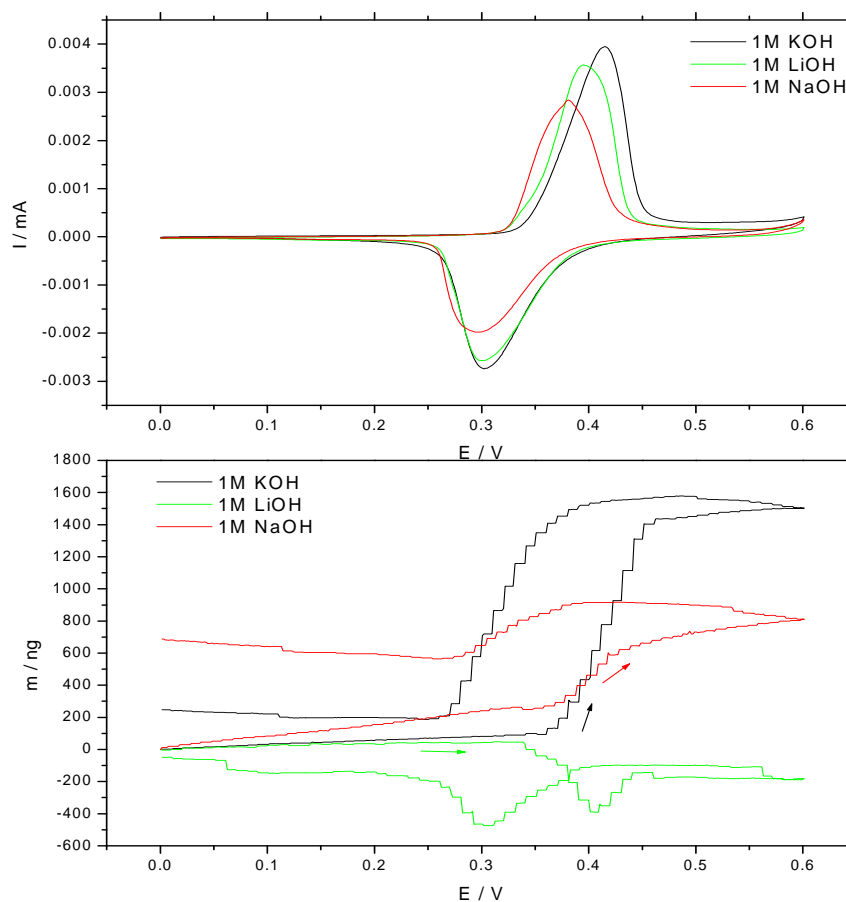
**Tab. 6.6:** Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího  $\text{Ni(NO}_3)_2$  v 1M elektrolytech, 10.scan

Elektrolyt	$U_{\text{OXmax}}$ [V]	$U_{\text{REDmax}}$ [V]	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$Q^+$ [C]	$Q^-$ [C]	$\eta$ [-]
1M KOH	0,462	0,362	0,100	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	0,77
1M LiOH	0,461	0,361	0,100	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	0,82
1M NaOH	0,461	0,351	0,110	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	0,78

**Tab. 6.7:** Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího  $\text{Ni(NO}_3)_2$  v 6M elektrolytech, 10.scan

Elektrolyt	$U_{\text{OXmax}}$ [V]	$U_{\text{REDmax}}$ [V]	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$Q^+$ [C]	$Q^-$ [C]	$\eta$ [-]
6M KOH	0,386	0,276	0,110	$3,30 \cdot 10^{-2}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	0,64
6M LiOH	0,417	0,314	0,103	$2,12 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,71
6M NaOH	0,389	0,294	0,095	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	0,74

### Výchozí 0,09M $\text{Ni(NO}_3)_2$ + 0,01M $\text{Co(NO}_3)_2$



**Obr. 6.21:** Porovnání CV charakteristik a massogramů výchozího roztoku 0,09M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co(NO}_3)_2$  v 1M KOH, 1M LiOH a 1M NaOH pro 10. scan

Graf na **Obr. 6.21** poukazuje na fakt, že v případě dotace kobaltem při různém elektrolytu se již hodnota oxidačního resp. redukčního potenciálu mění. Odlišnosti oproti **Obr. 6.20** jsou jednak v posunu oxidačních a redukčních peaků do zápornějších hodnot a dále ve tvarech průběhů massogramů. Pro KOH a NaOH (vykazují chování  $\alpha$  fáze) při potenciálech nad cca 0,45V již neroste hmotnost, což se u vrstev bez dotace Co neděje. V případě použití pouze  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  roste hmotnost až do 0,6V (tedy do maxima), což je nejspíš zapříčiněno roztahováním vrstev NiO ve struktuře, které způsobují tzv. bobtnání aktivní hmoty a následně tvorbu  $\gamma$  fáze. Tento jev vede k rychlejšímu opotřebení elektrody mechanickými změnami a ztrátou kontaktu s vodivou fází (uhlíkem).

Z tabulky **Tab. 6.8** můžeme vyvodit závěr, že posun oxidačních a redukčních peaků blíže k sobě se v 1M elektrolytech neprojeví. Ke zlepšení elektrochemické reversibility tedy nedojde. Dále můžeme pozorovat nepatrný nárůst energetické účinnosti.

**Tab. 6.8:** Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího 0,09M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  pro 1M elektrolyty, 10.scan

Elektrolyt	$U_{\text{OXmax}}$ [V]	$U_{\text{REDmax}}$ [V]	$U_{\text{OXmax}} - U_{\text{REDmax}}$ [V]	$Q^+$ [C]	$Q^-$ [C]	$\eta$ [-]
1M KOH	0,417	0,304	0,113	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	0,80
1M LiOH	0,404	0,299	0,105	$2,29 \cdot 10^{-2}$	$1,95 \cdot 10^{-2}$	0,85
1M NaOH	0,386	0,295	0,091	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	0,84

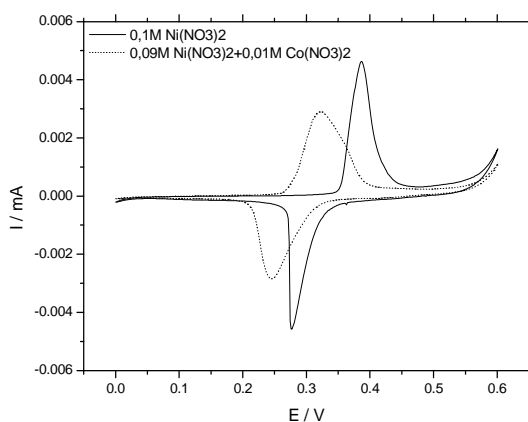
### 6.3.11 Dílčí závěr pro 1M elektrolyty

Při měření v 1M elektrolytech se transformační mechanismy  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  projeví nejspíš až s větším počtem cyklů. Vliv vybraného elektrolytu na chování aktivní hmoty nemá tolik zásadní význam jako při použití koncentrovanějších elektrolytů. Massogramy vykazují chování  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  na to jak při použití čistého  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , tak dotovaného 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . V důsledku dotace kobaltem ovšem od určitého potenciálu nedochází k hmotnostnímu nárůstu. Nedochází tu k tak velkému roztahování vrstev NiO a tím pádem se netvoří  $\gamma$  fáze  $\text{NiOOH}$ . Celkově se v elektrolytech s nižší koncentrací vliv kobaltu neprojeví tak výrazně.

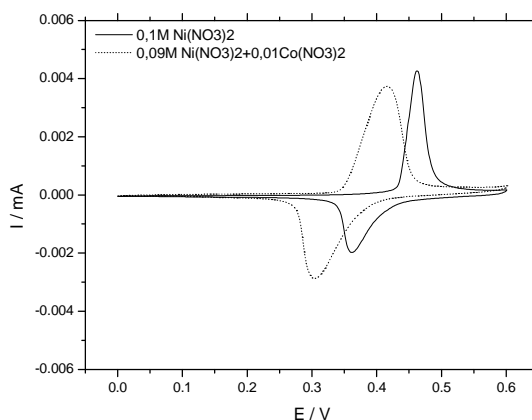
### 6.3.12 Přehled jednotlivých měření

Pro přehlednost naměřených výsledků jsou uvedeny následující grafy. Ty ukazují, jak se projeví vliv dotace kobaltem. Zkoumáním CV charakteristik je možné zjistit elektrochemickou reversibilitu  $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$ , zkoumáním průběhů hmotnostních změn (massogramů) můžeme dostat představu o jakou fázi (tzn. morfologii či krystalickou strukturu) aktivní hmoty se jedná.

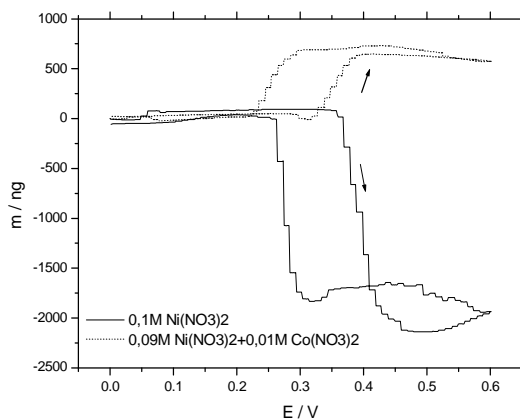
## 1) Elektrolyt KOH, 10. cyklus



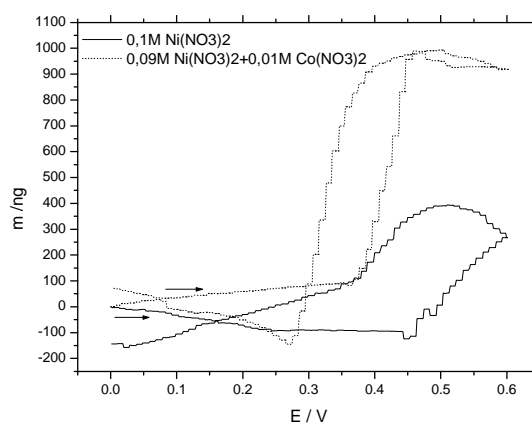
**Obr. 6.22:** Vliv příměsi kobaltu na posun peaků v 6M KOH



**Obr. 6.23:** Vliv příměsi kobaltu na posun peaků v 1M KOH



**Obr. 6.24:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 6M KOH



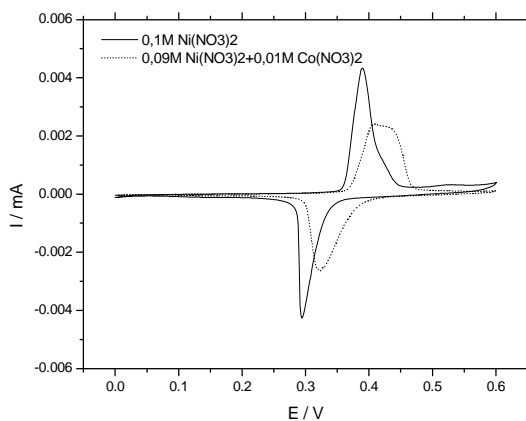
**Obr. 6.25:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 1M KOH

Peaky CV charakteristiky se po dotaci kobaltem stávají méně ostrými a posouvají se do zápornějších hodnot. Nabíjecí resp. vybíjecí proud po dotaci klesá. Porovnáním **Obr. 6.22** a **Obr. 6.23** můžeme vyvodit, že v případě 6M elektrolytu dosahujeme vyšších proudů při redukci (vybíjení). Oxidační a redukční peaky jsou u 1M KOH v kladnějších hodnotách v důsledku nižší vodivosti elektrolytu. Celkově je vhodnější měření provádět v elektrolytu s vyšší koncentrací, kde jsou vlivy přidaného kobaltu patrnější.

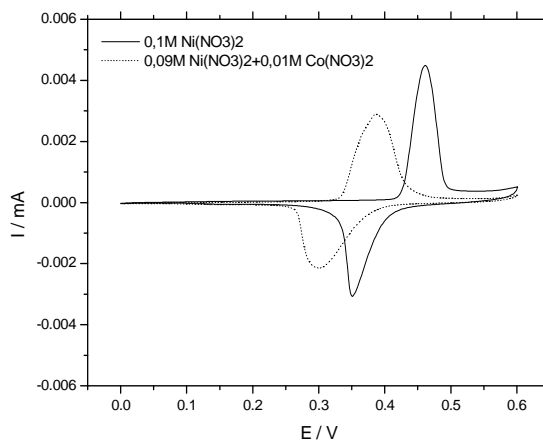
Po dataci kobaltem mají massogramy odlišný charakter v 6M KOH. Dotace způsobí stabilizaci aktivní hmoty, takže i 10 cyklus je stále  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Nicméně dochází k poklesu hmotnostních změn, množství vyměňovaných částic mezi elektrodou elektrolytem je menší. Naopak u čistého Ni(OH)<sub>2</sub> vidíme tvorbu nežádoucí  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> (viz. **Obr. 6.24**). U 1M KOH

se dotace kobaltem nijak zvláště neprojeví (**Obr. 6.25**), aktivní hmota je stále  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>, vhodné by bylo provést dlouhodobější měření.

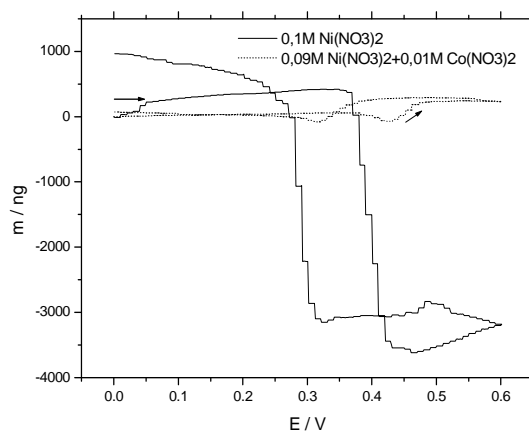
## 2) Elektrolyt NaOH, 10. cyklus



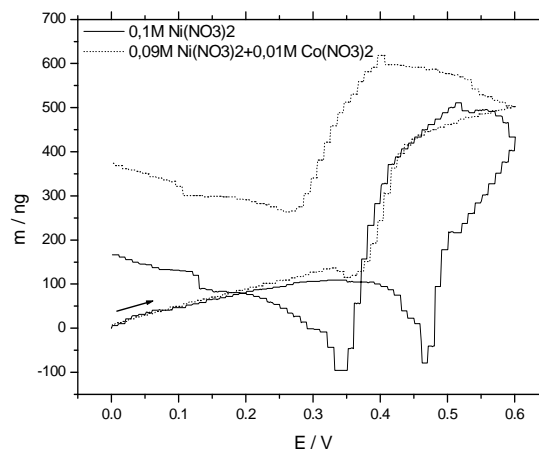
**Obr. 6.26:** Vliv příměsi kobaltu na posun peaků v 6M NaOH



**Obr. 6.27:** Vliv příměsi kobaltu na posun peaků v 1M NaOH



**Obr. 6.28:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 6M NaOH



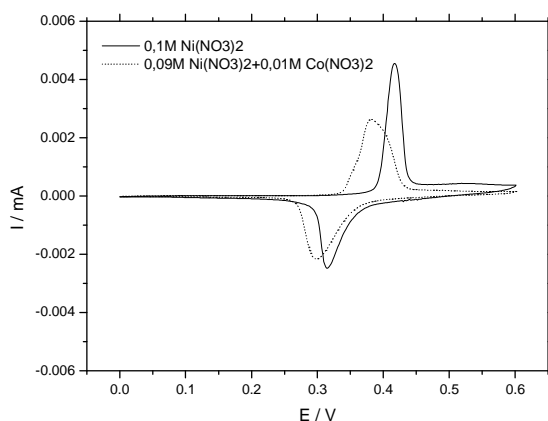
**Obr. 6.29:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 1M NaOH

Po dotaci kobaltem se opět peaky CV charakteristiky stávají méně ostrými, měly by se opět posunout do zápornějších hodnot potenciálu. To v případě **Obr. 6.26** neplatí, toto chování v 6M NaOH neumíme vysvětlit. Celkově je efekt kobaltu na CV charakteristiku shodný s elektrolytem KOH.

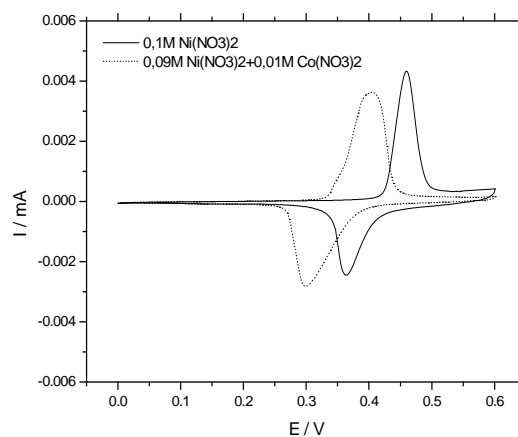
Po dotaci kobaltem vidíme opět změnu tvaru massogramu na **Obr. 6.28**. Při samotném Ni(OH)<sub>2</sub> se tvoří typicky  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Ovšem s přidavkem 10 % molárních Co(OH)<sub>2</sub> můžeme sledovat stabilizaci aktivní hmoty, která je  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub>. Na druhou stranu dochází k nižším

hmotnostním změnám, tzn. menší výměna částic mezi elektrolytem a kladnou elektrodou. V 1M NaOH se vliv dotace kobaltem příliš neprojeví (viz. **Obr. 6.29**). Elektrolyt NaOH celkově vykazuje smíšené chování mezi KOH a LiOH.

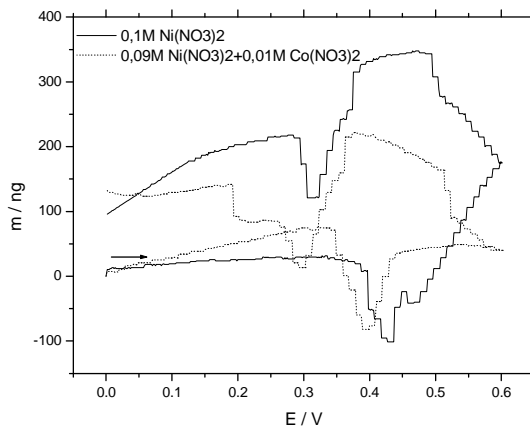
### 3) Elektrolyt LiOH, 10. cyklus



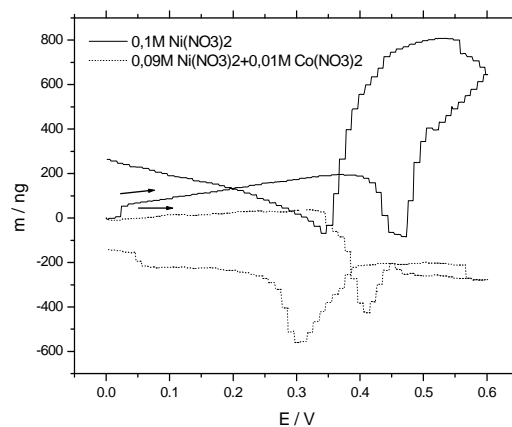
**Obr. 6.30:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 6M LiOH



**Obr. 6.31:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 1M LiOH



**Obr. 6.31:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 6M LiOH



**Obr. 6.32:** Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 1M LiOH

Také v případě LiOH dochází po dotaci kobaltem ke zploštění oxidačních resp. redukčních peaků a jejich posun do záporných hodnot (**Obr. 6.30**, **Obr. 6.31**). Rozdíly v nabíjecích resp. vybíjecích proudech jsou v případě různých koncentrací elektrolytů téměř totožné. To je způsobeno nejspíš tím, že v případě 6M LiOH byl použit saturovaný roztok. Díky malé rozpustnosti LiOH nelze dosáhnout takové koncentrace. V saturovaném LiOH nemá význam měřit, charakteristiky jsou zkreslené.



Massogramy v 1M LiOH (**Obr. 6.32**) vykazují při nabíjení nejdříve pokles, následně nárůst, při vybíjení je tomu naopak. Tento fakt by naznačoval možnou absorpci  $\text{Li}^+$  na povrchu aktivní hmoty, případně vnikání lithných iontů na místa Ni vakancí. V saturovaném roztoku mají nepředvídatelných tvar, výsledky jsou zkrácené viz. **Obr. 6.31**.

## 6.4 Porovnání hmotnostních změn částic při cyklování

Průběhy relativní molekulové hmotnosti částic  $M_w$  v závislosti na počtu cyklů nám umožní zjistit k jakým změnám dochází ve struktuře kladné elektrody. Hodnoty  $M_w$  byly počítány pro bod potenciálu  $E = 0,6 \text{ V}$  (krajní bod CV charakteristiky) z důvodu jediné možné hodnoty tohoto napětí (přesnější výpočet v krajním bodu).

### 6.4.1 Relativní molekulová hmotnost

Relativní molekulová hmotnost ( $M_w$ ) látky je součet relativních atomových hmotností prvků, které tvoří molekulu, podle jejich poměrného zastoupení. Je to bezrozměrné číslo, které udává, kolikrát je hmotnost molekuly větší než atomová hmotnostní jednotka u. Atomová hmotnostní konstanta se rovná  $1/12$  hmotnosti atomu uhlíku C. ( $m_u = 1,66056 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ). [30]

**Tab. 6.9:** Relativní molekulové hmotnosti použitých elektrolytů

Elektrolyt	Vzorec	Relativní molekulová hmotnost $M_w$
Hydroxid draselný	KOH	56,1
Hydroxid sodný	NaOH	40,0
Hydroxid lithný	LiOH .H <sub>2</sub> O	41,9

### 6.4.2 Změny relativní molekulové hmotnosti při cyklování

- Záporná hodnota čísla  $M_w$  znamená, že při nabíjení klesá hmotnost aktivní hmoty. V našem případě je to  $\text{Ni(OH)}_2$ . Tento fakt udává, že se jedná o tzv.  $\beta$ -fázi  $\text{Ni(OH)}_2$ .
- Kladná hodnota čísla  $M_w$  znamená, že při nabíjení roste hmotnost aktivní hmoty a jedná se o tzv.  $\alpha$ -fázi  $\text{Ni(OH)}_2$ .

Porovnáním průběhů hmotnostních změn vyměňovaných částic, naměřených pomocí systému EQCM s výpočty pomocí Faradayova zákona (viz. kapitola 6.2.2) lze stanovit relativní molekulovou hmotnost částic  $M_w$  vyloučených resp. přijatých z elektrolytu při cyklování.

Principiálně se jedná o vodíkové protony neboli  $H^+$ , což jsou částice, které se přímo podílí na elektrochemické reakci. Dále to jsou  $OH^-$  skupiny, případně molekuly vody  $H_2O$ , které mohou kompenzovat svým záporným nábojem elektroneutralitu elektrody při cyklování tím, že vnikají do mezivrstev  $Ni(OH)_2$  při vybíjení a při nabíjení jsou vyloučeny. Dále mohou výše zmíněné skupiny reagovat s  $H^+$  ionty a vzniká tak voda, což se děje v mezivrstvích. V tomto případě nedochází k hmotnostní změně a nejspíš ani k nábojové.

Dalším typem částic, které cyklují mezi elektrodou a elektrolytem je kladný kation  $M^+$ , kde  $M = K, Na$  a  $Li$ . Tento kation vniká do mezivrstev aktivní hmoty, případně se váže na niklové vakance mřížky  $NiO$  a svým nábojem kompenzuje změnu náboje díky odchodu  $H^+$  iontů. Pokud dojde k obsazení niklové vakance, kde je předpokládán  $Ni^{2+}$  kation a je tedy nahrazen pouze jednomocným, snižuje se maximální změna valence a vede to ke změnám měřitelné kapacity.

Posledním typem částic, které pravděpodobně cyklují jsou aniontové skupiny z přípravy roztoku. V tomto případě to může být  $NO_3^-$  (dušičnany) z výchozího roztoku nebo  $CO_3^{2-}$  (uhličitan), který se do hmoty dostává ze vzduchu, případně v systémech s uhlíkem může docházet k jeho oxidaci. Zatím nevyřešenou otázkou zůstává, zda právě aniony, které nemusí cyklovat zcela reverzibilně nejsou příčinou degradace alfa struktury.

#### 6.4.3 Odlišné chování $Ni(OH)_2$ v $LiOH$

Jednou z teorií je, že  $LiOH$  udržuje aktivní materiál kladné elektrody v jemně rozdělených částicích, potlačuje seskupování  $Ni(OH)_2$  a to především za zvýšených teplot. Příčinnou je adsorpce iontů kationu z elektrolytu na povrchu hmoty, která roste s klesajícím atomovým číslem ( $Li^+, Na^+, K^+$ ). Takto adsorbované lithium zadržuje nikl ve vyšším oxidačním stavu (+4), což má vliv na tvar vybíjecí charakteristiky, díky tomu roste kapacita a cyklovatelnost.[31]

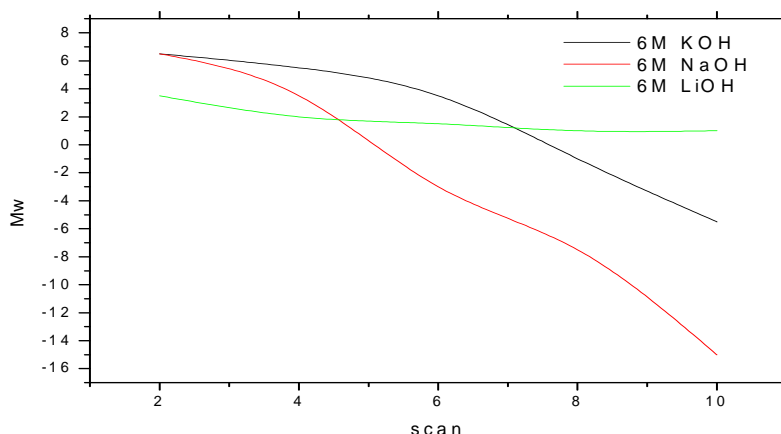
Při redukci (vybíjení) dochází k tvorbě ( $NiO$  skupiny) na povrchu proudového kolektoru, což je kovový kontakt většinou z niklu nebo poniklovaného železa. V aktivním materiálu bez přídavku  $LiOH$  je náboj přenášén dírami (elektron je odsán při redukci  $Ni^{3+}$  na  $Ni^{2+}$ ). Při obsahu lithia, které má obdobný iontový poloměr jako  $Ni^{2+}$  dochází k zaplnění vakancí  $Ni^{2+}$ . Zaplnění prázdného místa lithiem ( $Li^+$ ) dojde k vyrovnání rovnováhy konverzí  $Ni^{2+}$  na  $Ni^{3+}$  a struktura obsahuje obě valence niklu a zachovává si lepší vodivost. Redukce  $Ni^{3+}$  stabilizovaného lithiem potřebuje méně kladný potenciál než nestabilizovaný  $Ni^{3+}$ . Výsledkem je mírný pokles vybíjecího napětí, dochází ke tvorbě izolující bariéry a nárůstu kapacity. Lithium také částečně zabraňuje tvorbě  $\gamma$  fáze hydroxidu nikelnatého. [32]

Z počátku má vrstva  $Ni(OH)_2$  v  $LiOH$  odlišné chování, je třeba počkat na ustálení. Dochází tu k ireverzibilním hmotnostním i nábojovým změnám, což by mohlo souviset s insercí  $Li^+$  iontů na místo niklových vakancí. Dále souhlasí s předchozí studií, která konstatuje, že u tohoto systému záleží na předchozím stavu, veliký vliv má také způsob přípravy vrstev. Základní myšlenkou je fakt, že zde dochází k přenosu náboje kladnými ionty

lithia  $\text{Li}^+$  a zápornými  $\text{OH}^-$  skupinami. Oba tyto druhy nabitých částic navíc s sebou nesou molekuly vody, které se nepodílí na elektroneutralizačním procesu, ale přispívají k hmotnostním změnám. Při oxidaci dojde nejdříve k uvolnění lithných iontů, které způsobí mírný pokles hmotnosti a následně k inserci  $\text{OH}^-$  skupin, čímž hmotnost vzroste. Při vybíjení (redukci) je tomu naopak. Podstatný vliv má také koncentrace  $\text{LiOH}$  v elektrolytu, u nižších koncentrací (0,1M  $\text{LiOH}$ ) je elektroneutralita více zajišťována pomocí  $\text{Li}^+$  než u 1M  $\text{LiOH}$ . [33]

#### 6.4.4 6 M elektrolyty KOH, NaOH, LiOH

Výchozí roztok 0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  v 6M KOH, 6M NaOH, 6M LiOH (nasycený roztok)

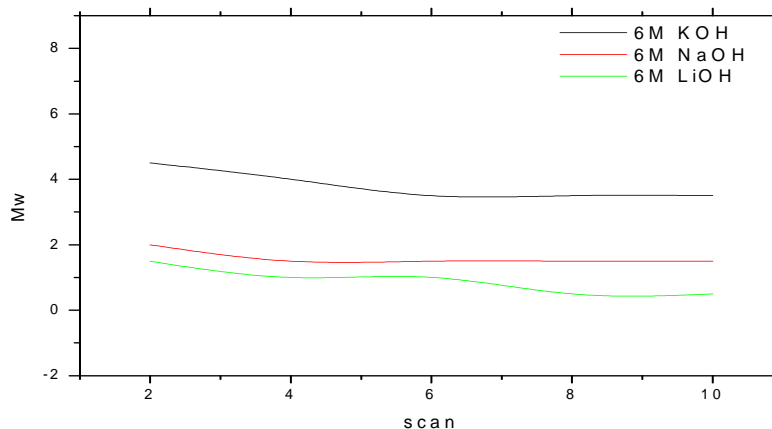


**Obr. 6.33:** Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  na počtu cyklů v 6M elektrolytech

Z grafu na **Obr. 6.33** vidíme, že relativní molekulová hmotnost částic  $M_w$  s cyklováním klesá, což podporuje přeměnu  $\alpha \rightarrow \beta$  a to velmi rychle. S přibývajícím počtem cyklů dochází ke strmějším úbytkům hmotnosti aktivní hmoty, dochází tu pravděpodobně k přesunu molekul rozpouštědla, tedy vody.

V případě elektrolytu  $\text{LiOH}$  je tato přeměna pomalejší, pokles je velmi malý. Při poklesu  $M_w$  pod nulovou hodnotu již při nabíjení dochází ke značné ztrátě aktivní hmoty, důsledkem toho je tvorba beta fáze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

**Výchozí roztok 0,09M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v 6M KOH, 6M NaOH, 6M LiOH  
(nasycený roztok)**



**Obr. 6.34:** Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,09M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na počtu cyklů v 6M elektrolytech

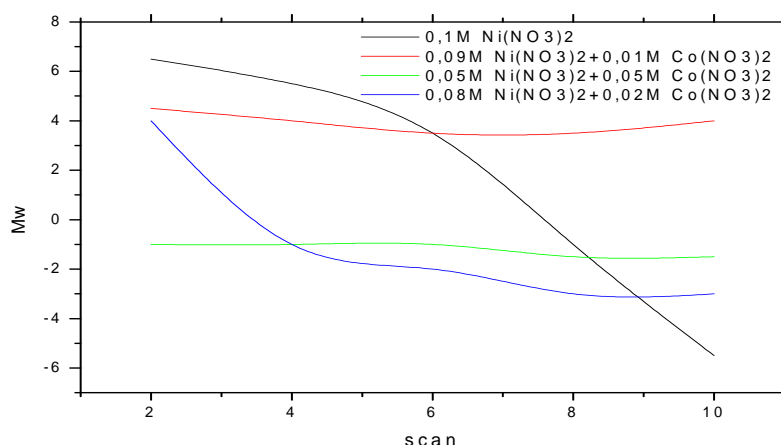
Graf na **Obr. 6.34** znázorňuje vliv příměsi kobaltu na průběhy molekulové hmotnosti částic při cyklování. Při použití přísady 10 % molárních Co ve výchozím roztoku se pokles  $M_w$  výrazně zpomalil. Díky tomu, že CoOOH necykluje mezi třetím a druhým mocenstvím, nedochází k takovým výkyvům ve struktuře a aktivní hmota je tedy stabilnější. Atomy Co neodevzdávají elektron a tedy nemění svůj iontový poloměr, nedochází ke změnám ve vzdálenosti NiO vrstev (hmota je stabilní).

S klesající  $M_w$  kationu z elektrolytu ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ ) klesá i celková  $M_w$  zúčastněných částic při cyklování. Tento fakt ukazuje na přímou spoluúčast těchto kationů při cyklování. Při měření v LiOH jsou naměřené  $M_w$  a jejich závislost na počtu cyklů velmi podobné jako u vrstev deponovaných pouze z nikelnatých solí (**Obr. 6.33**), neprojevuje se tu tedy tak výrazně vliv příměsi kobaltu. LiOH stabilizaci podporuje i když méně výrazně

**Výchozí roztoky Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v různých poměrech v 6M KOH**

Graf na **Obr. 6.35** udává přehled o vlivu různých množství přidaného kobaltu na stabilizaci molekulové hmotnosti aktivní hmoty v 6M KOH (podobný elektrolytu v komerčně vyráběných článcích).

Jako nejvhodnější se jeví poměr výchozího roztoku 0,09M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a to z důvodů nejlepší stabilizace aktivní hmoty i finančních.



**Obr. 6.35:** Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  v různých koncentracích na počtu cyklů v 6M KOH

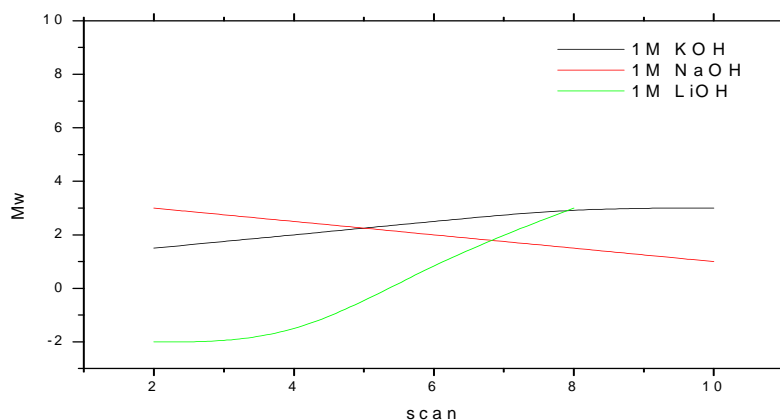
Vliv kobaltu na stabilizaci  $M_w$  částic, které při cyklování přechází mezi pracovní elektrodou a 6M KOH jakožto elektrolytem, můžeme shrnout následovně :

- **0,1M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  bez Co** - S počtem cyklů nastává rychlý pokles  $M_w$ , nedochází k žádné stabilizaci. S cyklováním dochází k degradaci aktivní hmoty na beta fázi  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  velmi rychle. Již během několika prvních cyklů je z **Obr. 6.33** vidět prudký pokles křivky  $M_w$  – degradace hmoty.
- **Poměr 0,9Ni / 0,1Co** – Dochází k největší stabilitě  $M_w$  při cyklování společně s poměrem 0,5 Ni / 0,5 Co. Atomy Co vyplní mezivrstvi struktury aktivní hmoty elektrody, nedochází k podstatným změnám ve vzdálenosti NiO vrstev. Výsledkem je stabilizace  $\alpha$  fáze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  resp.  $\text{NiOOH}$ , hmota nemá tendenci degradovat.
- **Poměr 0,8Ni / 0,2Co** - V tomto případě dochází nejprve k poklesu  $M_w$  a s přibývajícím počtem cyklů k následnému ustálení na beta cyklování, což je nevýhodné.
- **Poměr 0,5Ni / 0,5Co** – Dle **Obr.6.35** vykazuje rovněž dobrou stabilitu, v tomto případě však došlo k tvorbě  $\beta$  fáze  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  přímo při depozici výchozího roztoku na krystal. Stabilizace  $\alpha$  fáze tedy pozbývá na významu.

Při vyšších poměrech kobaltu může docházet k tvorbě oddělených oblastí  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  a  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , což není dobré pro celkovou stabilitu vrstev. Navíc je potřeba většího množství kobaltu, který je zejména v poslední době dosti drahý. Ekonomicky je hmota s větším přídatkem kobaltu, zejména v komerční sféře, špatně realizovatelná (cena tu přesahuje klady). Z tohoto důvodu je se poměr 90% molárních Ni a 10% molárních Co jeví jako nejvhodnější (výchozí roztok 0,09M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )

### 6.4.5 1 M elektrolyty KOH, NaOH, LiOH

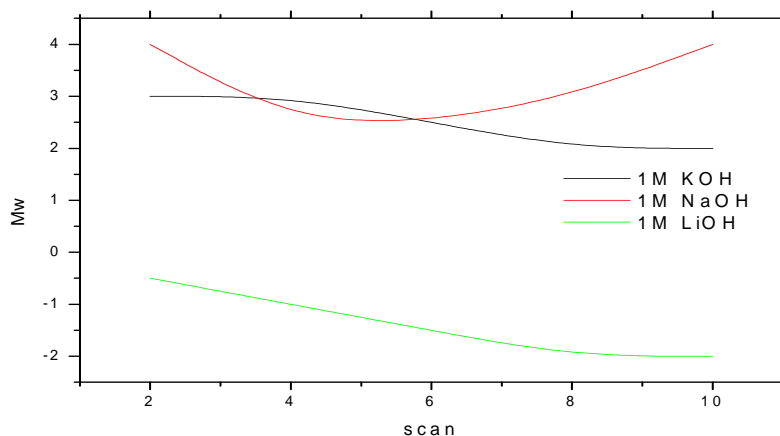
#### Výchozí roztok 0,1M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v 1M KOH, 1M NaOH, 1M LiOH



**Obr. 6.36:** Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,1M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na počtu cyklů v 1M elektrolytech

Z grafu na **Obr. 6.36** vidíme, že relativní molekulová hmotnost částic  $M_w$  v 1M KOH a 1M NaOH je s cyklováním poměrně stabilní. Při měření v 1M KOH je  $M_w$  částic stabilní s mírným nárůstem. V tomto případě by bylo vhodné provést více cyklů. Pro 1M NaOH nastává mírný pokles  $M_w$ , opět by bylo vhodné provést více cyklů. Jinak je tomu v případě elektrolytu 1M LiOH viz.literatura [33]. Oproti výsledkům naměřených v 6M elektrolytech jsou hodnoty  $M_w$  z počátku nižší a během cyklování celkově stabilnější. Díky nižší koncentraci má elektrolyt nižší pH, což znamená právě vyšší stabilitu struktury, větší odolnost v  $\alpha$  fázi, ale i nižší vodivost. Počáteční ireverzibilní procesy (formování) zde trvají delší dobu.

#### Výchozí roztok 0,09M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v 1M KOH, 1M NaOH, 1M LiOH



**Obr. 6.37** Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,09M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na počtu cyklů v 1M elektrolytech

Z grafu na **Obr.6.37** vidíme, že dochází k mírné stabilizaci aktivní hmoty. LiOH zde způsobuje chování typické pro beta fázi, pro výraznější vliv kobaltu v tomto elektrolytu je třeba opět provést dlouhodobější pozorování, případně jej urychlit vyšší koncentrací. Oproti měřením v 6M elektrolytech však stabilizace není patrná, vhodnější by bylo uskutečnit měření s velkým počtem cyklů (časově náročné). Poněkud zvláštní chování můžeme pozorovat v elektrolytu NaOH (pokles a následně nárůst).

#### 6.4.6 Dílčí závěr:

Vliv příměsí kobaltu na stabilizaci aktivní hmoty se více uplatňuje v koncentrovanějších elektrolytech. Tento fakt je dán vyšší koncentrací elektrolytu a tím i pH, která výrazně urychluje případné transformační mechanismy. Během cyklování nedochází k prudkému poklesu relativní molekulové hmotnosti  $M_w$  vyměňovaných částic při cyklování. To znamená, že aktivní hmota elektrody s dotací kobaltu je stabilnější. Tím pádem hmota nemá tendence degradovat na tzv.  $\beta$ -fázi NiOOH.

Nejlepší výsledky byly pozorovány u výchozího roztoku 0,09M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 0,01M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , tj. poměr Ni:Co 9:1, v elektrolytu 6M KOH ve 100ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

Jako poměrně významný se zdá být vliv elektrolytu LiOH, který přispívá ke stabilitě struktury aktivní hmoty podobně jako kobalt. Při porovnání NaOH a KOH jsou jen zanedbatelné rozdíly v chování aktivní hmoty. Nicméně NaOH někdy vykazuje anomální chování, které zatím neumíme vysvětlit.

## 7 Závěr

Cílem práce bylo zkoumat děje probíhající na kladné elektrodě Ni-Cd článků během nabíjení a vybíjení (cyklování). Smyslem teoretické části je vysvětlit, jaké mechanismy probíhají během cyklování a které jevy snižují životnost kladné elektrody. Aktivním materiálem kladné elektrody je oxihydroxid niklu  $\text{NiOOH}$ , který se během vybíjení mění na hydroxid nikelnatý  $\text{Ni(OH)}_2$ . Tyto přechody jsou reversibilní. Hydroxid nikelnatý se může vyskytovat ve dvou odlišných modifikacích tzv. fázích  $\alpha$ ,  $\beta$ . Z počátku výchozí fáze  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  přechází postupně během cyklování na  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ . Následně dochází k  $\beta^2 - \beta^3$  cyklování a při přebíjení hmoty dále dochází k přeměně  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  na  $\gamma\text{-NiOOH}$ , což působí mechanické deformace materiálu kladné elektrody. Takovými cykly se snižuje životnost kladné elektrody Ni-Cd článku. Žádoucí je proto cyklování  $\alpha - \gamma$ , při kterém dochází k většímu přenosu náboje a životnost kladné elektrody je vyšší. Ke stabilizaci  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ , zvýšení vodivosti a zamezení vývinu kyslíku při přebíjení je vhodný kobalt. Hlavní důvod použití je zvýšení výkonnosti a stálosti elektrod, tím dosahujeme celkově vyšší životnosti a vyšší kapacity celého článku.

Pro zkoumání pochodů snižující životnost kladné elektrody byla využita technika křemenných mikrovah EQCM. Mikrováhy měří změnu rezonanční frekvence krystalu, která se převádí na změnu hmotnosti vrstvy nanesené na jedné z elektrod. Tato vrstva byla tvořena právě hydroxidem nikelnatým resp. hydroxidem nikelnatým s přísadami. Výsledkem analýzy je závislost změny hmotnosti aktivního materiálu na napětí, tzv. massogram. Z průběhů těchto massogramů lze vyvodit o jakou fázi  $\text{Ni(OH)}_2$  se jedná.

Praktická část se nejprve zabývá seznámením se systémem EQCM a měřicími metodami. Byla provedena kalibrace přístroje EQCM, abychom dostali představu o tom, jak si naměřené hodnoty korespondují s hodnotami vypočítanými pomocí Faradayova zákona. Z porovnání naměřených a teoreticky získaných průběhů lze vyvodit značnou přesnost přístroje a vhodné použití pro elektrochemická měření. Následně proběhla elektrodopozice  $\text{Ni(OH)}_2$ , včetně matematických výpočtů hmotnosti nedeponované hmoty a vlastní cyklování  $\text{Ni(OH)}_2$  v laboratorních podmínkách. Z měření dostáváme základní představu o chování aktivní látky během cyklování v 6M KOH. Z výsledků plyne, že dochází k degradaci výchozí  $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$  a to velmi rychle. Dále je zde patrný vývin kyslíku při přebíjení hmoty.

Stěžejní částí diplomové práce je popsání vlivu kobaltu na vlastnosti kladné elektrody během cyklování. V praktické části je proto největší pozornost věnovaná právě této problematice. Připraveno bylo 5 výchozích roztoků, které se lišily poměrem dusičnanu niklu  $\text{Ni(NO}_3)_2$  a dusičnanu kobaltu  $\text{Co(NO}_3)_2$  od 10ti do 100% molárních. Tyto dusičnany byly použity jako výchozí suroviny pro nanesení na krystal (elektrodu). Jako první jsou uvedeny výsledky elektrodopozice výchozích roztoků dusičnanů na krystal. Z průběhů depozice můžeme vyvodit závěr, že s rostoucím množstvím přidaného kobaltu roste i hmotnost nanesené vrstvy. V prvních polovině depozice je nárůst hmotnosti látky s vyšším obsahem kobaltu pomalejší, následně v závěru depozice dochází k prudkému nárůstu hmotnosti. Čím více kobaltu přidáme, tím méně lineární je nárůst hmotnosti aktivní hmoty při depozici. Otázkou je jak se průběh depozice projeví na vlastnostech nanesené vrstvy.



Při vlastním cyklování byly použity elektrolyty KOH, NaOH, LiOH a to v šestimolárních 6M a jednomolárních 1M koncentracích, smíchaných ve 100ml destilované vody H<sub>2</sub>O. V případě měření s výchozím 0,1M roztokem Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (bez dotace) se aktivní hmota pro 10. cyklus v 6M KOH a 6M NaOH chová jako β-Ni(OH)<sub>2</sub>. Specifické chování zde má LiOH, jednalo se o nasycený roztok, který je menší než 6M. K posunu oxidačních a redukčních peaků dochází v závislosti na vodivosti elektrolytu.

Nelehkým úkolem bylo stanovit množství přídavku kobaltu, při kterém se negativní jevy na kladné elektrodě nejméně projeví. Experimentálně byl zjištěn optimální poměr výchozího roztoku 0,09M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, tedy poměr nikl: kobalt 9:1. Vhodný je zejména z důvodů nejlepší stabilizace aktivní hmoty i finančních (méně kobaltu). V případě měření s výchozím 0,09 M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - dotovaná hmota - jsou patrné podstatné změny v chování aktivní hmoty. Dochází k posuvu oxidačního a redukčního peaku v každém z elektrolytů blíže k sobě, z toho plyne zlepšení elektrochemické reversibility přeměny Ni(OH)<sub>2</sub> / NiOOH v průběhu cyklování. Také energetická účinnost se zvýšila o cca 15% oproti nedotované aktivní hmotě. Čím je větší účinnost, tím lépe je hmota schopna akumulovat více energie v podobě chemické nebo elektrochemické. Z průběhu hmotnostních změn vyvodíme, že v 6M KOH i 6M NaOH dochází ke stabilizaci α-Ni(OH)<sub>2</sub>. Odlišné chování zde má opět 6M LiOH, kde dochází nejspíš k adsorpci lithných iontů na povrch aktivní hmoty, což způsobí odlišný tvar massogramů.

V případě měření v 1M elektrolytech se vliv dotace kobaltem při malém počtu cyklů projeví méně výrazně. Vhodné by bylo uskutečnit měření s velkým počtem cyklů, dostali bychom tak odpověď na to, jaký zde má kobalt vliv na stabilizaci α-Ni(OH)<sub>2</sub>. Nicméně pro 1M KOH a 1M NaOH po přidání kobaltu dochází k větším hmotnostním změnám při cyklování a je zabráněno bobtnání aktivní hmoty. Praktický význam je nižší, protože 1M elektrolyty mají nižší vodivost než koncentrovanější, které se používají v reálných aplikacích.

Další metodou, pomocí které bylo zjištěno o jakou fázi aktivní hmoty se jedná bylo porovnání průběhů relativní atomové hmotnosti částic ( $M_w$ ) vyměňovaných během cyklování. Při dotaci kobaltem v případě 6M elektrolytů CoOOH necykluje mezi třetím a druhým mocentstvím, nedochází k takovým výkyvům (změnám vzdáleností NiO vrstev) ve struktuře a aktivní hmota je tedy stabilnější. S klesající  $M_w$  kationu z elektrolytu (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) klesá i celková  $M_w$  zúčastněných částic při cyklování, což poukazuje na přímou spoluúčast těchto kationů při cyklování. Porovnáním průběhů  $M_w$  v závislosti na počtu cyklů byl stanoven optimální poměr výchozího roztoku 0,09 M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pro nejlepší vliv na stabilitu hmoty. Při měření v 1M elektrolytech má roztok nižší koncentraci i pH, což znamená vyšší stabilitu struktury, větší odolnost v α fázi, ale i nižší vodivost. 1M elektrolyt sám zajišťuje stabilitu aktivní vrstvy, vliv kobaltu při malém počtu cyklů zde není patrný. Jako poměrně významný se zdá být vliv elektrolytu LiOH, který přispívá ke stabilitě struktury aktivní hmoty podobně jako kobalt. Při porovnání NaOH a KOH jsou jen zanedbatelné rozdíly v chování aktivní hmoty. Nicméně NaOH někdy vykazuje anomální chování, které zatím neumíme vysvětlit.

Lze vyvodit závěr, že neoptimálnější ze zkoumaných je poměr výchozího roztoku 0,09 M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 0,01M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, který nejlépe stabilizuje aktivní hmotu a zlepšuje další

negativní jevy snižující životnost kladné elektrody. Vliv této dotace se projeví více v koncentrovaných elektrolytech KOH. Pro ještě lepší výsledky doporučuji do KOH přidat malé množství LiOH. Výsledný poměr výchozích látek je též ekonomicky přijatelný, což by v praxi bylo jistě zohledněno.

Zadané cíle se podařilo splnit, konkrétní výstupy práce mají vypovídající charakter. Jako přínos této práce považuji celkové objasnění vlivu kobaltu na elektrochemické pochody během cyklování v Ni-Cd článcích. V důsledku dotace kobaltem je tedy možné dosahovat vyšších kapacit, vyšší životnosti a vyšší stability vlastností Ni-Cd baterií. Vlastní iniciativu jsem projevils při opravách měřicí hlavy QCM, bez které nelze elektrochemická měření provádět. Při pokračování v této problematice by bylo vhodné se zaměřit na vysvětlení mechanismu  $\text{Li}^+$  během cyklování a aplikaci použité metodiky na práškové materiály. Přínosem by mohlo být uplatnění získaných informací v praxi.

## Seznam použité literatury

- [1] Vaněk, J., Křivák, P., Novák, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2006. 158 s.
- [2] Hammerbauer, J. *Akumulátory NiFe a NiCd*. 2005 [cit. 2008-01-04]. Dostupné z WWW: <[http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/enz/Texty\\_folie/Texty/Akum\\_otevrene\\_NiFe\\_NiCd](http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/enz/Texty_folie/Texty/Akum_otevrene_NiFe_NiCd)>
- [3] Hammerbauer, J. *Uzavřené sekundární články NiCd*. 2005 [cit. 2008-01-04]. Dostupné z WWW: <[http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/enz/Texty\\_folie/Texty/Akum\\_uzavrene\\_NiCd\\_NiMH](http://vyuka.fel.zcu.cz/kae/enz/Texty_folie/Texty/Akum_uzavrene_NiCd_NiMH)>
- [4] McBreen, J., White, R., Bockris, J. *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1990, vol. 21, str. 29.
- [5] McBreen, J., Besenhard J. *Handbook of Battery Material Wiley-VCH*, Weinheim, 1999, str. 135.
- [6] Bode, H., Dehmelt, K., White, J. *Electrochim. Acta* 11, 1966
- [7] Hu, Y, Bae, Y., Antonio, M. *J. Chem.*, 1997, vol. 75, str. 172
- [8] Corrigan, D.A, Knight, D. *J. Electrochemic Society* 136, 1989, str. 613
- [9] Saville, P.M, Gonsalves, M. et al. *J. Phys. Chem. B*, 1997, str. 51-56
- [10] MacArthur, D.M, Collins, D.H. *Power Sources*, Oriel, Press Limited, New Castle upon Tyne, England, 1970, vol. 3, str. 91.
- [11] Kim, M.S., Kim, K.B. *J. Electrochem. Soc.* 145, 1998, str. 507.
- [12] Bernard, M.C., Bernard, P., Keddam, S. *Electrochim. Acta* 41, 1996, str. 93
- [13] Hillman, A.R., in: A.J. Bard, M. Stratmann, P.R. Unwin (Eds.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, 2003
- [14] *Quartz Crystal Microbalances*, [online]. [Cit. 2008-04-10]. Dostupný z WWW: <<http://www.thinksrs.com/products/QCM200.htm>>
- [15] French, H.M., Henderson, M.J., Hillman et. al. *Electroanal. Chemistry*, 2001, str. 192
- [16] Sauerbrey, G. *Z. Phys.* 155, 1959, str. 206
- [17] Buttry, D.A., Ward, M.D. *Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, *Chem. Rev.* 1902, 1992, str. 1355-1379
- [18] Malandin, O.G, Ezhov, BB, Russ J. *Electrochem.* 31, 1995, str. 368
- [19] Malm, H., Tran, T. *Journal of Power Sources* 85, 2000, str. 245–253

- [20] Fu, X.Z, Li, J.,Lin, J.D. et al. *Journal of Power Sources* 164, 2007, str. 916–920
- [21] Beson, P.,Briggs, B.G. *Electrochim. Acta* 9, 1964, str. 275
- [22] Li, W.Y.,Zhang, S.Y., Chen, J. *J. Phys. Chem.* 109, 2005, str. 425
- [23] Zhang, Y.S., Yuan, H.T. *Chinese Patent Appl.* 97 111 331, 1997
- [24] Armstrong, R.D., Briggs, G.W. *J. Appl. Electrochem.* 18, 1988, str. 215
- [25] Faure, C., Delmans, C. et. al. *Journal of Power Sources*, 35 , 1991, str. 263-277
- [26] Varela, H.,Torresi, R. *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2000, str.156
- [27] Corrigan, D.A., Knight, S.J *Electrochem. Soc.*, 136, 1999, str.136
- [28] Nam, K.W., Kim K.B. *J. Electrochem. Soc.* 149, 2002, str. 346
- [29] Kong, F.,Kostecki, R.,McLarnon, F. *J. Electrochem. Soc.* 145, 1998, 1174
- [30] Pertlová, J. *Základy chemických výpočtů*, PC Plzeň, 2002, str. 25
- [31] Linden, D. *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, New York, 1995, str. 5
- [32] Falk, S.,Salkind, A.J. *Alkaline storage batteries*, New York, 1996, str. 52
- [33] Gonsalves, G., Hillman, R. *Effect of time scale redox-driven ion and solvent transfer at Nikle hydroxide film in aqueous lithium hydroxide solutions*, *Journal of electroanalytical Chemistry* 454, 1998, str. 183-202

## Seznam obrázků

<b>Obr. 1.1:</b> Konstrukce prizmatického Ni-Cd článku, převzato z [3] .....	10
<b>Obr. 2.1:</b> Bodeho diagram $\alpha$ , $\beta$ a $\gamma$ -Ni(OH) <sub>2</sub> během cyklování, upraveno dle [6] .....	13
<b>Obr. 2.2a:</b> Porovnání CV charakteristiky $\alpha$ a $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> v 1M KOH [11] .....	15
<b>Obr. 2.2b:</b> Hmotnostní změny $\alpha$ a $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> při cyklování v 1M KOH [11] .....	15
<b>Obr. 2.3:</b> Hmotnostní změny během cyklování $\alpha$ -fáze Ni(OH) <sub>2</sub> , převzato z [11] .....	16
<b>Obr. 3.1:</b> Měřicí přístroj QCM 200, převzato z [14] .....	18
<b>Obr. 3.2:</b> Schéma AT řezu QCM krystalu .....	19
<b>Obr. 5.1:</b> Srovnání CV charakteristik Co(OH) <sub>2</sub> a Ni(OH) <sub>2</sub> vázaných v uhlíkové pastě. Elektrolyt 1M roztok KOH. Pevzato z [19] .....	24
<b>Obr. 5.2:</b> Srovnání CV charakteristik čistého $\beta$ -NiOOH (čárkovaně) a $\beta$ -NiOOH s dotací kobaltu (plná čára). Pevzato z [20] .....	24
<b>Obr. 5.3:</b> CV charakteristiky dvou různých elektrod .....	25
<b>Obr. 5.4:</b> Vývin kyslíku v čistém $\beta$ -NiOOH (uncoated) a v $\beta$ -NiOOH s příměsí kobaltu (coated). Elektrolyt 9M roztok KOH. Pevzato z [20] .....	26
<b>Obr. 5.5:</b> Obrázky SEM: (a) malé a (b) velké zvětšení CoOOH dotovaných částic NiOOH .....	27
<b>Obr. 6.1:</b> Schéma zapojení měřicího pracoviště .....	29
<b>Obr. 6.3:</b> Massogram – nárůst = úbytek hmotnosti, pokles = přírůstek hmotnosti .....	31
<b>Obr. 6.4:</b> .....	32
<b>Obr. 6.5:</b> Hmotnostní změny a změny rezistence (tlumení) krystalu v čase .....	33
<b>Obr. 6.6:</b> Hmotnostní změny deponované mědi v čase, depozice konstantním proudem 0,1 mA po 250 sekund .....	33
<b>Obr. 6.7:</b> Hmotnostní změny a změny rezistence (tlumení) krystalu v čase .....	34
<b>Obr. 6.8:</b> Porovnání nárůstu hmotnosti vrstvy na elektrodě při depozici .....	36
<b>Obr. 6.9:</b> Elektrodepozice Ni(OH) <sub>2</sub> – galvanostatická potenciometrie a průběh nárůstu hmotnosti ....	36
<b>Obr. 6.12:</b> Porovnání průběhů napětí při depozici při I = 0,5 mA, t = 100 s .....	40
<b>Obr. 6.13:</b> Porovnání průběhů hmotnostních změn při depozici .....	41
<b>Obr. 6.14:</b> Porovnání CV charakteristik a massogramů pro výchozí 0,1M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6M KOH, 6M LiOH a 6M NaOH pro 10. scan .....	43
<b>Obr. 6.15:</b> Porovnání CV charakteristik a massogramů výchozího roztoku .....	44
<b>Obr. 6.16:</b> Porovnání CV charakteristik a masogramů výchozího roztoku 0,09 M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,01M Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> v 6M KOH pro 1.scan, 4.scan a 10. scan .....	46
<b>Obr. 6.17:</b> Porovnání CV charakteristik výchozího roztoku 0,09 M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,01M Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> v 6M LiOH pro 1. scan, 4. scan a 10. scan .....	47
<b>Obr. 6.18:</b> Porovnání CV charakteristik výchozího roztoku 0,09 M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,01M Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> v 6M NaOH pro 1.scan, 4.scan a 10. scan .....	48
<b>Obr. 6.19:</b> Porovnání CV charakteristik pro různé výchozí koncentrace Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> v 6M KOH pro 10. scan .....	49
<b>Obr. 6.20:</b> Porovnání CV charakteristik a massogramů pro výchozí Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1M KOH, 1M LiOH a 1M NaOH pro 10. scan .....	51
<b>Obr. 6.21:</b> Porovnání CV charakteristik a massogramů výchozího roztoku 0,09M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,01M Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> v 1M KOH, 1M LiOH a 1M NaOH pro 10. scan .....	52
<b>Obr. 6.22:</b> Vliv příměsí kobaltu na posun peaků v 6M KOH .....	54
<b>Obr. 6.23:</b> Vliv příměsí kobaltu na posun peaků v 1M KOH .....	54
<b>Obr. 6.24:</b> Vliv příměsí kobaltu na hmotnostní změny v 6M KOH .....	54
<b>Obr. 6.24:</b> Vliv příměsí kobaltu na hmotnostní změny v 1M KOH .....	54
<b>Obr. 6.25:</b> Vliv příměsí kobaltu na posun peaků v 6M NaOH .....	55
<b>Obr. 6.26:</b> Vliv příměsí kobaltu na posun peaků v 1M NaOH .....	55
<b>Obr. 6.27:</b> Vliv příměsí kobaltu na hmotnostní změny v 6M NaOH .....	55
<b>Obr. 6.28:</b> Vliv příměsí kobaltu na hmotnostní změny v 1M NaOH .....	55
<b>Obr. 6.29:</b> Vliv příměsí kobaltu na posun peaků v 6M LiOH .....	56
<b>Obr. 6.30:</b> Vliv příměsí kobaltu na posun peaků v 1M LiOH .....	56
<b>Obr. 6.31:</b> Vliv příměsí kobaltu na hmotnostní změny v 6M LiOH .....	56

<b>Obr. 6.32:</b> Vliv příměsi kobaltu na hmotnostní změny v 1M LiOH.....	56
<b>Obr. 6.33:</b> Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,1M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> na počtu cyklů v ....	59
<b>Obr. 6.34:</b> Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,09M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,01M Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> na počtu cyklů .....	60
<b>Obr. 6.35:</b> Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> v různých koncentracích na počtu cyklů v 6M KOH.....	61
<b>Obr. 6.36:</b> Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,1M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> na počtu cyklů .....	62
<b>Obr. 6.37</b> Závislost molekulové hmotnosti výchozího roztoku 0,09M Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,01M Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> na počtu cyklů v 1M elektrolytech.....	62

## Seznam tabulek

<b>Tab. 6.1:</b> Přehled polohy peaků resp. jejich vzdálenosti a energetická účinnost při jednotlivých cyklech pro scan rate 10mV/s .....	37
<b>Tab. 6.2:</b> Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , 10.scan .....	44
<b>Tab. 6.3:</b> Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 10.scan .....	45
<b>Tab. 6.4:</b> Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení pro různé poměry Ni:Co v 6M KOH, 10.scan ..	50
<b>Tab. 6.5:</b> Porovnání vzdáleností peaků a účinností pro dotované / nedotované materiály .....	50
<b>Tab. 6.6:</b> Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ v 1M elektrolytech, 10.s...	52
<b>Tab. 6.7:</b> Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ v 6M elektrolytech, 10.s...	52
<b>Tab. 6.8:</b> Přehled polohy peaků a účinnosti nabíjení výchozího 0,09M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 0,01\text{M Co}(\text{NO}_3)_2$ pro 1M elektrolyty, 10.scan.....	53
<b>Tab. 6.9:</b> Relativní molekulové hmotnosti použitých elektrolytů .....	57

## Seznam použitých symbolů a zkratek

Označení	Legenda	Jednotka
$A$	plocha elektrod	$[\text{cm}^2]$
$C_f$	citlivostní konstanta	$[\text{Hz ug}^{-1}.\text{cm}^2]$
$c$	molární koncentrace	$[\text{mol.l}^{-1}]$
$F$	Faradayova konstanta	$[9,648 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}]$
$f_o$	rezonanční frekvence krystalu	$[\text{Hz}]$
$i$	proudová hustota	$[\text{A.m}^{-2}]$
$M_M$	molární hmotnost	$[\text{g.mol}^{-1}]$
$M_W$	relativní molekulová hmotnost	$[-]$
$R$	molární plynová konstanta	$[8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}]$
$\mu$	modul pružnosti ve střihu	$[\text{g.s}^{-2}.\text{cm}^{-1}]$
$\eta$	energetická účinnost	$[-]$

CV – cyklická voltametrie. Potenciodynamická experimentální metoda měření. Je to základní elektrochemická metoda využívaná ke studiu a ke stanovení látek rozpuštěných ve vodných roztocích nebo v organických či směsných rozpouštědlech.

EQCM – Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. Technika křemenných mikrovah pro zkoumání hmotnostních změn povrchů.

PTFE – Polytetrafluoretylen. Je to je fluorovaný polymer, patří do skupiny polyhalogenolefinů. Materiál se řadí do skupiny termoplastů. Má mimořádné fyzikální vlastnosti a neobyčejnou chemickou odolnost, které úzce souvisejí se symetrickou lineární strukturou a přítomností fluoru v makromolekule.

SEM – Scanning Electron Microscopy. Rastrovací elektronová mikroskopie. Metoda, která umožňuje zobrazování povrchu pomocí sekundárních a odražených elektronů.